

Bulletin
de la
Société française de Minéralogie
et de Cristallographie

Bulletin
de la
Société française
de
Minéralogie et de Cristallographie

TOME QUATRE-VINGT-UN

Périodique trimestriel publié avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

MASSON et C^{ie}, dépositaires

120, boul. St-Germain, PARIS, 6^e

1958

Étude minéralogique de quelques argiles des grès de Nubie du Fezzan, Libye

PAR A. OBERLIN,

Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne,

J.-M. FREULON ET J.-PH. LEFRANC,

Centre de Recherches Sahariennes, Paris.

Sommaire. — Le faciès de quelques échantillons d'argiles des « Grès de Nubie » du Fezzan a été étudié au microscope électronique. Les résultats obtenus se relient directement à la paléogéographie du bassin, confirmant l'origine continentale des dépôts. L'existence de particules enroulées est liée au régime climatique.

Les argiles récoltées par deux d'entre nous (J.-M. F. et J. Ph. L.), au cours des missions géologiques effectuées de 1951 à 1954, proviennent toutes des « Grès de Nubie » du Fezzan. Cette formation est constituée en totalité par des sédiments d'origine continentale à prédominance gréseuse (grès grossiers à stratification entrecroisée et à bois silicifiés), mais on y rencontre également des argiles bariolées, parfois gypseuses. Les argiles se présentent en grandes lentilles, de 0 m 50 à 10 m d'épaisseur, et d'une longueur pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres, voire quelques kilomètres.

Les Grès de Nubie sont généralement considérés comme l'homologue du « Continental Intercalaire » du Sahara algérien (= Crétacé inférieur continental). Ils représentent plus vraisemblablement une série compréhensive qui pourrait s'étendre à la majeure partie du Secondaire, du Trias au Crétacé supérieur inclus.

A l'exception de l'argile de Traghen, les échantillons ont été récoltés sur le pourtour du bassin des Grès de Nubie, souvent appelé bassin de Mourzouk (voir fig. 1). Les argiles de Téhi n Tamelett, du Jebel Ben Guénéma et de Taga Mada ont été prélevées à la base même de la série ; celles de Téhi n Arhelad, de Sebha, de Traghen et de Toumo appartiennent à différents niveaux déjà plus élevés. Enfin, les trois échantillons d'El Ghreifa proviennent d'un forage d'hydraulique exécuté en 1948 ; le pre-

mier échantillon (n° 55) a été récolté à 190 m de la surface du sol, le second (n° 58) à 250 m, et le troisième (n° 59) à 280 m, probablement très près de la base de la formation.

La nature minéralogique de chaque échantillon d'argile a été déterminée à l'aide des rayons X et de l'analyse thermique différentielle par G. Sabatier.

Le faciès de ces prélèvements a été étudié au microscope électronique (A. O.). L'argile a été mise en suspension par la méthode classique de traitement au chlorure de sodium, et fractionnée par centrifugation. Par cette méthode, on a obtenu deux fractions : la grosse fraction, constituée de particules de dimensions supérieures à 2 microns, et la fraction fine. Une goutte de suspension a été déposée sur une grille porte-objet préalablement revêtue d'une membrane support de carbone. La préparation, une fois séchée, a été ombrée au Cr pour augmenter le contraste lorsque les particules se montraient trop minces pour être facilement visibles sur l'écran d'observation.

Toutes les argiles étudiées sont constituées de kaolinite pure ou d'un mélange de kaolinite et d'illite, cette dernière en proportions faibles.

Le faciès est celui, classique pour la kaolinite, de plaquettes pseudo-hexagonales bien formées plus ou moins polydispersées.

La figure 2 représente une de ces kaolinites typiques (Échantillon n° 57, Traghen).

Quel que soit le type de particule représentatif de l'échantillon, on peut observer une tendance à l'enroulement sous forme de tubes

de ces particules enroulées (flèches sur les clichés), dans l'échantillon n° 44 (Téhi n Arhelad) et dans l'échantillon n° 50 (Toumo).

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau I. Chaque échantillon est repéré par un numéro et par la désignation du lieu de prélèvement (première colonne). La détermination de la nature du minéral

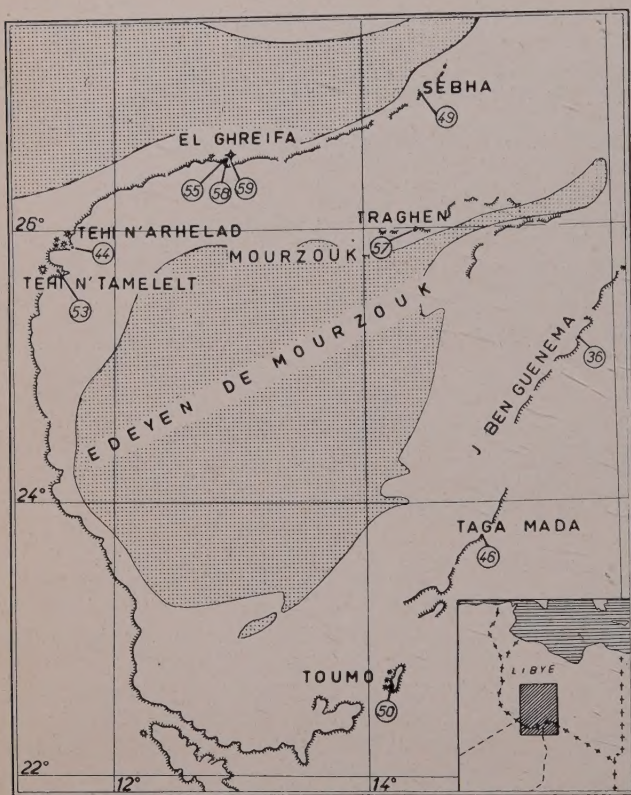


FIG. 1. — Situation géographique du bassin.

(A. Oberlin et C. Tchoubar, 1957 ; A. Oberlin, 1957). La présence de ces tubes, plus ou moins

pour la fraction fine. Les proportions approximatives de l'argile passée en suspension dans

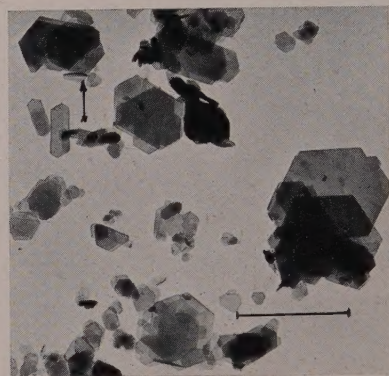


FIG. 2. — Kaolinite de Traghen (n° 57). 32.500.

(deuxième colonne) est indiquée en plaçant en premier le minéral dont le pourcentage est le plus élevé. Dans la troisième colonne, nous n'avons décrit que la kaolinite, sans tenir compte de la forme des particules d'illite.

Séparément sont donnés les résultats pour la grosse fraction de centrifugation (particules supérieures à 2 μ) et

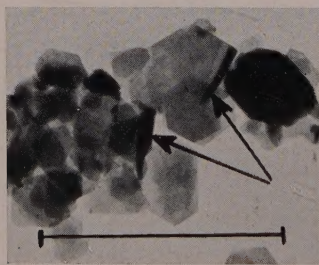


FIG. 3. — Kaolinite de Téhi-n'Arhelad (n° 44). $\times 32.500$.

complets, a été décelée dans près de la moitié des prélèvements.

Les figures 3 et 4 montrent plusieurs exemples

l'une ou l'autre fraction sont également indiquées.

Si l'on veut dégager quelques traits de l'en-

semble de l'étude entreprise, il est nécessaire de se référer aux conditions paléogéographiques du bassin. Le bassin de Mourzouk correspond au remplissage continental d'une vaste cuvette,

s'établir avec les formations de la cuvette du Tchad.

Dans cette région, la sédimentation est en majeure partie sableuse, avec présence locale

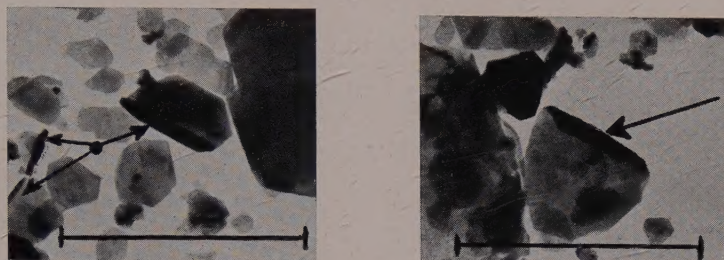


FIG. 4. — Kaolinite de Toumo (n° 50). $\times 32.500$.

bordée par d'importants massifs anciens (Hoggar et Tassili, Jebel Fezzan, Tibesti et Meherchema). Dans l'état actuel des connaissances géologiques, la meilleure comparaison peut

de dépôts d'argiles kaoliniques. Ces dépôts correspondent à l'existence de « marigots » (mares temporaires des pays tropicaux). Les kaolinites proviennent du lessivage des massifs

TABLEAU I.

ÉCHANTILLON	NATURE DE L'ARGILE	EXAMEN AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE (résultats pour la Kaolinite)	
		Fraction supérieure à 2μ	Fraction inférieure à 2μ
N° 53 TEHI N TAMELELT	Kaolinite Illite, très faible	Plaquettes bien formées Fraction abondante	Plaquettes bien formées Tubes 20 %
N° 44 TEHI N ARHELAD	Kaolinite pure	Plaquettes bien formées	Plaquettes bien formées Tubes 50 %. Fraction abondante
N° 55 EL GHREIFA (190 m)	Kaolinite Illite, faible		Plaquettes bien formées Tubes 20 %
N° 58 EL GHREIFA (250 m)	Kaolinite Illite		Plaquettes bien formées
N° 59 EL GHREIFA (290 m)	Kaolinite Illite	Plaquettes bien formées	Plaquettes bien formées Fraction abondante
N° 49 SEBHA	Kaolinite Illite	Plaquettes bien formées	Plaquettes bien formées
N° 57 TRAGHEN	Kaolinite pure	Plaquettes bien formées	Plaquettes bien formées Fraction abondante
N° 36 JEBEL BEN GUENEMA	Kaolinite Illite, très faible	Plaquettes bien formées	Plaquettes bien formées Tubes 30 %
N° 46 TAGA MADA	Kaolinite pure	Plaquettes bien formées	
N° 50 TOUMO	Kaolinite pure		Plaquettes bien formées Tubes 50 %

voisins, se déposent en milieu calme et subissent une alternance saisonnière de dessèchement et d'humidification.

Ceci semble bien s'accorder aux résultats minéralogiques obtenus sur les échantillons d'argiles des Grès de Nubie. On y observe la

prédominance de la kaolinite en plaquettes bien formées (milieu calme) et l'existence fréquente de particules enroulées en tubes (alternance de lessivages et dessiccations. A. Oberlin et C. Tchoubar, 1957).

BIBLIOGRAPHIE

OBERLIN, A. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 244, 1658.

OBERLIN, A. et TCHOUBAR, C. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 244, 1624.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 4-10.

Sur les autunites naturelles et synthétiques

PAR H. BRICHARD ET H. BRASSEUR.

Institut de Cristallographie et de Minéralogie de l'Université de Liège.

Sommaire. — L'étude de l'autunite naturelle et de l'autunite synthétique montre qu'elles s'identifient toutes deux avec la métaautunite I décrite par G. et J. D. H. Donnay (1955).

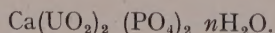
Plongée dans l'eau, l'autunite s'hydrate et prend la forme de l'autunite décrite par Beintema (1938).

L'étude de la déshydratation de l'autunite naturelle et de l'autunite synthétique indique que la molécule de la métaautunite I contient 6 molécules d'eau à la température ordinaire.

I. — INTRODUCTION.

L'autunite ou uranite de calcium est un minéral secondaire se rencontrant surtout dans les veines hydrothermales et les pegmatites. Elle provient de l'altération de l'uraninite ou d'autres minéraux contenant de l'uranium.

A l'état naturel, l'autunite se présente sous forme de petits cristaux tabulaires, de couleur variant entre le vert serin et le jaune soufre. Les cristaux présentent un clivage basal, ressemblant quelque peu à celui du mica. Dans la littérature, il existe quelque confusion au sujet des données concernant les propriétés et la composition en eau de l'autunite qui a pour formule :



L'autunite naturelle est quelquefois de caractère négatif, uniaxe mais habituellement, elle est d'un caractère biaxe anormal et négatif. Selon les données de Dana (1951), la biaxialité dépend de la teneur en eau des cristaux et $2V$ diminue si la teneur en eau diminue. Dans la substance biaxe, $2V$ varie de 0° à 35° et habituellement est $10-30^\circ$ avec $r \gg v$; $Z = c$ et Y est parallèle à l'une des diagonales des lames carrées. La métaautunite I, tétragonale, produit de déshydratation montre aussi un caractère biaxe et $2V$ diminue jusqu'à 0° lorsque la teneur en eau diminue; $Z = c$ et Y est perpendiculaire aux côtés des lames. Les indices de réfraction dans les deux hydrates augmentent lorsque la teneur en eau diminue.

La question de la teneur en eau de l'autunite a été étudiée en détail par Beintema (1938).

Cet auteur donne les conclusions suivantes :

1) l'autunite existerait sous trois formes qui différeraient entre elles par leur teneur en eau et qui sont appelées respectivement autunite, métaautunite I et métaautunite II.

2) La teneur en eau de ces différentes espèces — surtout des deux dernières — n'est pas constante ; elle varie avec la température et la tension de vapeur du laboratoire. Les caractéristiques de ces trois espèces seraient :

Pour mesurer avec précision les distances séparant l'origine et les différentes raies de diffraction, on incorpore à l'échantillon, une substance étalon telle que NaCl (10-15 %) dont les distances réticulaires sont connues *a priori*. Cette substance donne sur le cliché notamment deux raies de Debye-Scherrer :

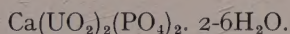
$$d_{210} = 2.823 \text{ \AA}$$

$$d_{221} = 1.996 \text{ \AA}$$

	FORMULE	SYMÉTRIE	DIMENSIONS DE LA MAILLE-UNITÉ
Autunite.	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	quadr.	$a_0 = 6.98 \text{ \AA}, c_0 = 20.63 \text{ \AA}, a : c = 1 : 2.952$
Métaautunite I	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\frac{1}{2} - 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	—	$a_0 = 5.98 \text{ \AA}, c_0 = 8.42 \text{ \AA}, a : c = 1 : 1.206$
Métaautunite II ...	$\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{O} - 6\text{H}_2\text{O}$	orthorh.	$a_0 = 6.45 \text{ \AA}, b_0 = 6.97 \text{ \AA}, c_0 = 8.65 \text{ \AA}$

3) La transformation de l'autunite en métaautunite I serait réversible ; celle de la métaautunite I en métaautunite II serait irréversible.

En 1955, G. et J. D. H. Donnay, dans une étude sur les minerais d'uranium, se sont intéressés particulièrement à la métaautunite. Pour eux, cette dernière serait la forme stable dans les conditions de laboratoire. Ils lui attribuent la formule suivante :



D'après les radiogrammes de précession, ils en déduisent une symétrie tétragonale et les dimensions de la maille-unité sont :

$$a = 19.82 \pm 0.3 \text{ \% } \text{\AA} \quad c/a = 0.4282,$$

$$c = 8.49 \pm 0.3 \text{ \% } \text{\AA}$$

groupe de recouvrement : 4/m 2/m 2/m.

En vue de vérifier si la déshydratation apportait des changements importants dans la structure de l'autunite, nous avons étudié l'autunite naturelle, synthétisé l'uranite de calcium et étudié les produits d'hydratation et la déshydratation.

II. — ÉTUDE DE L'AUTUNITE NATURELLE.

a) Étude roentgenographique.

Tous les clichés représentent des radiogrammes de poudre obtenus en utilisant la méthode de Guinier. La radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) est monochromatisée par réflexion sur un cristal de quartz courbé. La caméra est du type Nonius, avec un diamètre de 57.3 mm.

D'après le spectre de l'autunite naturelle, nous avons déterminé les distances réticulaires qui figurent dans la 3^e colonne du tableau I.

A l'aide des valeurs de G. et J. D. H. Donnay, relatives à la métaautunite ($a = 19.82 \text{ \AA}, c = 8.49 \text{ \AA}$), nous avons calculé les distances réticulaires par la formule classique.

Ces distances réticulaires figurent dans la 2^e colonne du tableau I tandis que les caractéristiques correspondantes y figurent dans la première.

D'autre part, nous avons effectué le même calcul en utilisant les dimensions de la maille-unité de l'autunite données par Beintema ($a = 6.98, c = 20.63 \text{ \AA}$). Les distances réticulaires calculées sur la base de cette maille et les caractéristiques correspondantes sont rassemblées dans les 5^e et 6^e colonnes du tableau I.

En conclusion, en comparant ces trois séries de valeurs, nous constatons que notre autunite est très semblable à celle de Donnay ; par contre, elle diffère de celle de Beintema. Nous pouvons donc affirmer que nous sommes en présence d'un échantillon de métaautunite I et non pas d'autunite. Ceci confirmerait ce que G. et J. D. H. Donnay ont affirmé dans leur article, à savoir que la forme stable dans les conditions de laboratoire serait la métaautunite I : $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2.6 \text{ H}_2\text{O}$.

b) Étude de la déshydratation.

L'autunite perd facilement une grande quantité d'eau en dessous de 100°C et, à température ordinaire, son contenu d'eau dépend probablement du degré hygrométrique de l'air ambiant.

TABLEAU I.

Données du radiogramme de Debye-Scherrer de l'autunite naturelle.
Comparaison avec les données de Donnay et celles de Beintema.

MÉTAAUTUNITE DE DONNAY		AUTUNITE NATURELLE		AUTUNITE DE BEINTEMA	
<i>hkl</i>	<i>d</i> _{calc.}	<i>d</i> _{obs.}	Int.	<i>d</i> _{calc.}	<i>hkl</i>
	8.49			10.315	002
001	7.80	8.52	moy.		
011	7.26			6.98	010
111	6.13				
211				5.78	012
230	5.50				
221	5.40	5.41	forte		
031	5.21				
040	4.955	4.95	forte	5.16	004
				4.94	110
				4.45	112
240	4.43				
002	4.245	4.26	forte		
				4.15	014
				4.01	113
222	3.63	3.63	t. faible	3.57	114
				3.55	015
440	3.50	3.51	t. forte		
042	3.22	3.24	t. forte	3.49	020
621	2.94	2.94	forte	2.95	007
				2.72	017
213	2.70	2.705	t. t. faible		
641	2.615	2.62	t. t. faible		
				2.53	117
323	2.52	2.52	faible		
080	2.48	2.48	moy.	2.49	215
				2.47	220
423	2.385	2.38	moy.		
523	2.24	2.25	moy.	2.25	027
480	2.22	2.215	forte	2.21	130
613	2.14	2.14	forte	2.14	217
623	2.10	2.10	t. t. faible	2.10	313
633	2.04	2.05	moy.		
653	1.89	1.89	moy.	1.89	227-1-1-10
10-3-1	1.85	1.85	t. t. faible	1.85	219
862	1.80	1.795	t. t. faible		
833	1.79				
10-2-2	1.77	1.77	faible	1.77	317
544	1.75	1.75	moy.	1.75	325-1-1-11
923-763	1.71	1.71	moy.	1.72	0-0-12
10-6-1	1.67			1.67	0-1-12
		1.66	faible		
215	1.66				
734	1.64	1.65	faible	1.645	330
315	1.63	1.63	faible	1.63	039
12-1-1					
981	1.62	1.615	faible	1.62	327
10-2-3	1.60	1.60	faible	1.61	045

Nous avons tracé les diagrammes représentant la perte de poids de l'autunite naturelle en fonction de la température jusqu'à 250°C. Ces résultats ont été obtenus à l'aide d'une étuve à dessiccation.

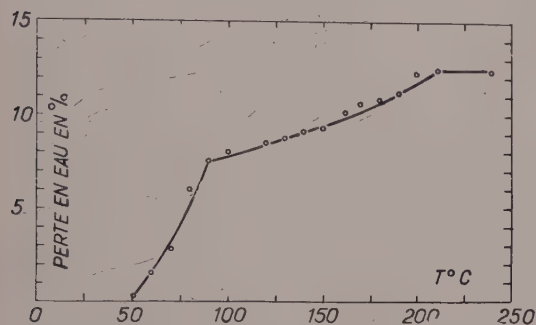


FIG. 1. — Déshydratation de l'autunite naturelle.

Le diagramme de la figure 1 où l'ordonnée représente la perte en % du poids total présente deux points anguleux très nets, l'un vers 90°C, l'autre, vers 215°C. L'eau contenue dans la métaautunite se distribuerait donc en 2 groupes : une première partie correspond à un départ assez brusque de 4 molécules d'eau entre 50 et 90°C. Une deuxième partie s'échappe graduellement jusqu'à 215°C, point correspondant à la perte des deux dernières molécules d'eau.

Les observations selon lesquelles la métaautunite I perd 7,7 % de son eau à 90°C confirment les données de Beintema sur la transformation de la métaautunite I en métaautunite II par chauffage au-dessus de 80°C.

c) Étude de l'hydratation.

Si l'on plonge l'autunite naturelle dans l'eau, à température ordinaire, on constate que la métaautunite se transforme en autunite. En effet, nous avons pris un radiogramme de poudre du produit hydraté et nous constatons que les distances réticulaires ne peuvent s'interpréter que si les dimensions de la maille sont celles données par Beintema :

$$c = 20.63 \text{ \AA} \quad a = 6.98 \text{ \AA}$$

Le tableau II donne, dans la 2^e colonne, les valeurs des d mesurés tandis que la 3^e colonne donne les valeurs des d calculés à partir de la maille de l'autunite.

Remarquons cependant que, dans le tableau, il existe trois raies qui ne peuvent pas s'interpréter par la structure de Beintema : ce sont 5.43, 4.28 et 3.24 Å et une 4^e très floue qui se situe vers 8.58 Å. Ces raies sont très faibles sur le cliché ; d'autre part, elles correspondent aux raies les plus intenses de la métaautunite I.

La présence de métaautunite dans le produit hydraté peut s'interpréter de deux façons possibles :

soit que la transformation de la métaautunite en autunite n'a pas été totale,

soit que le phénomène est réversible et que le temps nécessaire pour isoler le produit hydraté est suffisant pour la déshydrater partiellement.

TABLEAU II.

Données du radiogramme de Debye-Scherrer de la métaautunite naturelle hydraté (autunite).

MÉTAAUTUNITE HYDRATÉE		AUTUNITE DE BEINTEMA	
Int.	$d_{\text{exp.}}$	$d_{\text{calc.}}$	hkl
faible	10.31	10.315	002
moyenne	6.64	6.61	011
t. t. faible	5.43	métaautunite I	
forte	4.955	4.94	110
forte	4.46	4.45	112
t. faible	4.28	métaautunite I	
faible	3.56	3.55	015
forte	3.51	3.49	020
forte	3.32	3.31	022
t. faible	3.24	métaautunite I	
faible	3.10	3.09	211
t. t. faible	2.90	2.89	024
moyenne	2.86	2.84	213
moyenne	2.48	2.47	220
forte	2.41	2.40	222
faible	2.33	2.33	030
forte	2.22	2.21	130
moyenne	2.17	2.16	312
moyenne	2.04	2.03	314
moyenne	1.88	1.88	0-0-11
moyenne	1.77	1.77	0-2-10
moyenne	1.75	1.75	325

III. — ÉTUDE DE L'AUTUNITE SYNTHÉTIQUE.

a) Synthèse de l'autunite.

Fairchild (1929) a mentionné différentes méthodes de synthèse de l'autunite. Une de ces méthodes consiste à mélanger très lentement une solution de nitrate d'uranium et de cal-

cium à de l'acide phosphorique, par diffusion à travers un grand volume d'eau. Un autre procédé consiste à précipiter le composé à partir d'une solution de phosphate dicalcique (ou un mélange de CaCl_2 et de H_3PO_4 en proportions pour former CaHPO_4) par un effet de sel, le CaCl_2 étant l'agent précipitant, l'analyse des cristaux obtenus montre qu'ils ont la même composition que l'autunite naturelle; seule, la teneur en eau est un peu plus faible que dans le minéral naturel (6-7 H_2O montre 8-10 H_2O).

D'autre part, en mélangeant une solution diluée de phosphate monocalcique avec du nitrate d'uranyle dans le rapport $\text{Ca:U} = 1:2$, Bergman (1925, 1926) obtient un produit qu'il considère comme une autunite naturelle, ce qui est en désaccord avec les essais effectués par Debray (1861). Une fois de plus, nous devons attribuer cette confusion à la variation

du nombre de molécules d'eau dans les différents produits synthétisés. La teneur en eau est responsable de l'allure spectrale tout à fait différente de l'autunite et de la métaautunite I. Notons encore que les ions H peuvent se substituer aux ions Ca sans changer le spectre de l'autunite.

La méthode de synthèse que nous avons utilisée est celle de Fairchild, quelque peu modifiée. On dissout 6 g de phosphate dicalcique $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans un volume de trois litres d'eau. Au mélange, on ajoute petit à petit une solution de 18,6 g d'acétate d'uranyle $\text{UO}_2(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dissous dans 400 cm^3 d'eau. La réaction est réalisée à chaud vers 70-80° C, selon le schéma suivant:

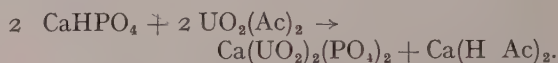


TABLEAU III.

Comparaison des radiogrammes de poudre de l'autunite naturelle et de l'autunite synthétique.

AUTUNITE NATURELLE Métaautunite I			AUTUNITE SYNTHÉTIQUE Métaautunite I + autunite		
$d_{\text{obs.}}$	hkl	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{calc.}}$	hkl	Int.
8.52	001	10.15	autunite		t. t. faible
5.41	221	8.405	8.50	001	forte
4.95	040	5.39	5.39	221	forte
		4.92	4.93	040	forte
4.26	002	4.42	4.41	240	t. t. faible
3.64	222	4.25	4.25	002	moy.
3.51	440	3.64	3.63	222	moy.
		3.48	3.49	440	forte
3.23	042	3.30	autunite		t. t. faible
2.94	621	3.23	3.22	042	forte
2.705	213	2.93	2.93	621	moy.
2.62	641	2.70	2.70	213	t. t. faible
2.52	323	2.52	2.52	323	t. faible
2.48	080	2.47	2.465	080	faible
2.38	423	2.38	2.38	423	faible
2.25	523	2.24	2.24	523	faible
2.215	480	2.21	2.205	480	moy.
2.14	613	2.14	2.13	613	faible
2.10	623	2.10	2.10	623	t. faible
2.05	633	2.05	2.04	633	faible
1.89	653	1.89	1.885	653	t. faible
1.85	524				
1.795	862-961				
1.77	10-2-2	1.77	1.76	10-2-2	t. faible
1.75	544	1.75	1.75	544	t. faible
1.71	881-923	1.71	1.71	881-923	t. faible
1.66	10-6-1	1.66	1.66	10-6-1	t. faible
1.65	734	1.65	1.64	734	t. faible

L'uranylphosphate de Ca précipite sous forme d'une poudre jaune citron. On filtre le précipité et on le lave à l'eau distillée jusqu'à disparition de toute trace d'acidité.

b) Étude roentgenographique.

Pour établir l'identité avec l'autunite naturelle, nous avons enregistré un radiogramme de Debye-Scherrer. Les valeurs des distances réticulaires, calculées à partir des raies mesurées, sont rassemblées dans le tableau III. La ressemblance entre les deux spectres indique que nous sommes en présence d'un échantillon de métaautunite I dont la maille-unité aurait pour dimensions :

$$a = 19.72 \text{ \AA} + 0.3 \% \\ c = 8.50 \text{ \AA} + 0.3 \%$$

A partir de ces valeurs, nous avons calculé les distances réticulaires correspondant aux différents plans (*h k l*). L'examen du tableau III montre la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs observées, sauf pour les deux raies :

$$d = 10.15 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad d = 3.30 \text{ \AA}$$

qui correspondent à deux raies très intenses de l'autunite.

c) Étude de la déshydratation.

Par voie gravimétrique, la courbe (fig. 2) donnant la perte de poids en fonction de la température présente une allure fort semblable à celle de la métaautunite naturelle.

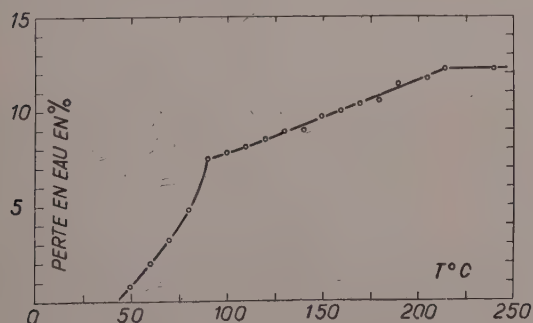


FIG. 2. — Déshydratation de l'autunite synthétique.

Nous constatons une légère différence au départ de la courbe mais nous savons qu'il est

très difficile de maintenir constante la teneur en eau initiale.

d) Étude de l'hydratation.

De même que nous avons plongé la métaautunite naturelle dans l'eau, nous avons hydraté la métaautunite synthétique à température ordinaire. Le radiogramme de poudre du produit hydraté est celui de l'autunite.

Dans le tableau IV, nous avons repris les valeurs des *d* mesurés ainsi que celles des *d* calculés d'après les données de Beintema.

Remarquons cependant que, comme pour la métaautunite naturelle, il existe 4 raies (8.58-5.425-4.28-3.23 Å) correspondant à la métaautunite I.

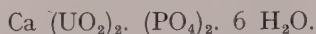
TABLEAU IV.

Données du radiogramme de Debye-Scherrer de la métaautunite synthétique hydratée (autunite).

MÉTAAUTUNITE HYDRATÉE		AUTUNITE DE BEINTEMA	
Int.	<i>d</i> _{exp.}	<i>d</i> _{calc.}	<i>hkl</i>
forte	10.18	10.315	002
t. faible	8.58	métaautunite I	
forte	6.63	6.61	011
t. faible	5.425	métaautunite I	
faible	5.17	5.16	004
forte	4.93	4.94	110
forte	4.45	4.45	112
t. faible	4.28	métaautunite I	
forte	3.56	3.55	015
forte	3.49	3.49	020
forte	3.31	3.31	022
t. faible	3.23	métaautunite I	
faible	3.09	3.09	211
moy.	2.89	2.89	024
moy.	2.85	2.84	213
moy.	2.82	2.82	116
moy.	2.72	2.715	017
moy.	2.50	2.49	215
moy.	2.47	2.47	220
forte	2.405	2.40	222
t. faible	2.325	2.33	030
t. t. faible	2.30	2.29	009
forte	2.21	2.21	140
moy.	2.035	2.03	314
t. faible	2.19	2.19	311
forte	2.165	2.16	312
moy.	2.15	2.14	217
t. t. faible	2.07	2.07	028
t. t. faible	1.94	1.94	230
t. faible	1.91	1.92	029

CONCLUSIONS.

L'autunite naturelle est quadratique ($a = 19,82 \text{ \AA}$, $c = 8,49 \text{ \AA}$) et s'identifie avec la métaautunite I conformément aux vues de G. et J. D. H. Donnay. La teneur en eau étant de 6 molécules, la formule s'écrirait :



L'autunite artificielle obtenue par la méthode

de Fairchild légèrement modifiée est identique à la métaautunite I.

Plongée dans l'eau, à température ordinaire, l'autunite synthétique, de même que l'autunite naturelle, se transforme en autunite identique à celle décrite par Beintema ($c = 20,63 \text{ \AA}$, $a = 6,98 \text{ \AA}$).

En terminant, l'un de nous (H. Brichard) tient à exprimer ses remerciements à l'Institut interuniversitaire des sciences nucléaires pour le mandat de Chercheur qui lui a été conféré.

BIBLIOGRAPHIE

- BEINTEMA, J. (1938). — *Rec. Trav. chim., Pays-Bas*, 57, n° 2, 155.
 BERGMAN, A. (1925). — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 56, 226.
 BERGMAN, A. (1926). — *Chem. Zbl., Dtsch.*, 1, 1097.
 DEBRAY, H. (1861). — *Ann. Chim. Phys.*, 3, 61, 446.
 DONNAY, G. et J. D. H. (1955). — *U. S. Geol. Surv.*, avril.
 FAIRCHILD, J. G. (1929). — *Amer. Mineral.*, 14, 265.
 PALACHE, C., BERMAN, H. et FRONDEL, C. (1951). — *Dana's system of Mineralogy*, 2, 7^e éd.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
 (1958). LXXXI, 10-1.

Sur les produits de déshydratation du gypse

PAR R. CANO ET P. CHATELAIN,

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Montpellier.

Sommaire. — L'étude au moyen des rayons X du sulfate de calcium paraît montrer qu'il n'existe que sous trois formes cristallographiquement bien définies : le gypse, l'anhydrite soluble, contenant des quantités très variables d'eau zéolitique et l'anhydrite insoluble.

Les produits de déshydratation du gypse : hémihydrate, anhydrite soluble (de composition générale $\text{SO}_4\text{Ca}, x \text{ H}_2\text{O}$) ont fait l'objet d'un grand nombre d'études, car ce sont les éléments constitutifs du plâtre ; si l'existence de l'hémihydrate $\text{SO}_4\text{Ca}, 1/2 \text{ H}_2\text{O}$ a été admise longtemps comme variété cristallographique définie, les études au moyen des rayons X conduisaient Jung (1925) puis Onorato (1932) à admettre l'identité cristallographique de l'hémihydrate et de l'anhydrite soluble ; Bunn (1941) confirme ce point de vue et montre que x peut

varier de 0 à 2/3, sans modification de la structure ; ces auteurs considèrent que l'eau est de nature zéolitique. Au contraire Feitknecht (1931) trouve des diagrammes différents pour l'hémihydrate et l'anhydrite soluble.

Par ailleurs si Jolibois et Lefebvre (1923) admettent l'existence d'une seule anhydrite soluble, l'étude des propriétés optiques, des vitesses de réhydratation conduit Lacroix (1898) et Gaubert (1934) à deux variétés et Rohland (cité par Chassevent, 1926) à trois.

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude

systématique au moyen des rayons X de ces divers produits en les préparant suivant les indications données par ces divers auteurs et en ayant soin de les enfermer, dès la sortie du four, dans des tubes de Lindemann scellés.

Cette étude (portant sur la comparaison de plus de cinquante diagrammes de poudre) a confirmé les points de vue de Jung, Onorato et Bunn : quel que soit le mode de préparation, l'hémihydrate donne des diagrammes identiques à ceux obtenus avec les anhydrites solubles ; nous avons même constaté que la teneur en eau x pouvait approcher de un H_2O sans qu'apparaissent les raies caractéristiques du gypse : x variant de 0,04 à 1 aucune variation notable ne se produit dans la position des raies ni dans leur intensité. L'hypothèse d'une eau zéolitique paraît donc se confirmer ; elle paraît d'autant plus valable que la structure de l'anhydrite soluble (Gallitelli, 1933) montre que les Ca et S sont alignés en files parallèles et entourés des O, ces files formant des canaux à symétrie pseudo-ternaire assez grands pour permettre la circulation des molécules d'eau, d'autant mieux qu'à l'intérieur du canal l'arrangement des O est hélicoïdal ; la structure de l'anhydrite naturelle, dite insoluble, est assez voisine, mais les canaux ont dans ce cas une section presque carrée beaucoup trop étroite pour laisser passer les molécules d'eau.

Il n'en reste pas moins que, si du gypse est déshydraté en *vase clos* , on constate une discontinuité très importante dans le départ de l'eau quand il ne reste plus qu'une demi-molécule ; il est probable que cette valeur $x = 1/2$ marque une modification profonde dans le mode de fixation de l'eau zéolitique.

Quant aux diverses variétés d'anhydrite soluble obtenues par chauffage à l'air libre à diverses températures, nous ne les avons pas retrouvées. Du gypse déshydraté à des tempéra-

tures variant de 120° à 250° conduit toujours au même diagramme pour des produits contenant encore des traces d'eau (x minima est de l'ordre de 0,04 molécule) ; quelques raies supplémentaires apparaissent au-dessus de 250°, leur intensité va en croissant quand la température s'élève et à 330° le diagramme obtenu est celui de l'anhydrite insoluble à condition de cuire le produit pendant 48 heures ; les raies supplémentaires apparaissant au-dessus de 250°, correspondent aux raies les plus intenses de l'anhydrite naturelle permettant de la différencier de l'anhydrite soluble (ces deux anhydrites donnent des diagrammes dont de nombreuses raies sont presque confondues) ; il paraît donc logique de penser qu'entre 250 et 330° on obtient un mélange des deux produits.

Nous avons essayé par un chauffage prolongé à 275° de transformer totalement l'anhydrite soluble en anhydrite naturelle ; après 15 jours de cuisson le cliché obtenu ne différait pas sensiblement du cliché obtenu avec le produit cuit 10 heures. Nous retrouvons là un phénomène assez général, la transformation d'une forme dans une autre n'est totale, que si la température atteint une valeur suffisante, valeur qui dépend de la grosseur des monocristaux formant la poudre étudiée.

Ce fait joint à l'aptitude qu'a l'anhydrite soluble à se macler pour rétablir la symétrie hexagonale, permet de comprendre pourquoi des observations optiques ou de vitesses de réhydratation ont conduit de nombreux auteurs à admettre l'existence de plusieurs anhydrites solubles.

Pour nous, une conclusion s'impose, l'hémihydrate n'existe pas en tant que variété cristallographique et l'anhydrite soluble, quelle que soit sa teneur en eau, n'existe que sous une seule forme.

BIBLIOGRAPHIE

BUNN (1941). — *J. sci. Instrum.*, G. B., 18, 72.
 CHASSEVENT (1926). — Thèse Sci. Ph., Paris.
 FEITKNECHT (1931). — *Helv. chim. Acta*, n° 14, 85.
 GALLITELLI (1933). — *Period. Mineral. Ital.*, n° 4, 172.
 GAUBERT (1934). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 57, 252.

JOLIBOIS et LEFEBVRE (1923). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 176, 1317 et 1476.
 JUNG (1925). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch., 142, 73.
 LACROIX (1898). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 126, 360 et 553.
 ONORATO (1932). — *Period. Mineral. Ital.*, n° 2, 135.

Analyse thermique différentielle de quelques minéraux sulfurés et arséniés de fer, nickel et cobalt

PAR I. ASENSIO et G. SABATIER,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.

Sommaire. — On donne les courbes d'analyse thermique différentielle des minéraux suivants : pyrrhotine, pyrite, mispickel, loellingite — millerite, nickeline, gersdorffite — linnéite, cobaltine, skutterudite. On montre que les chaleurs d'oxydation de ces minéraux, déduites de l'examen des courbes, peuvent être calculées, en première approximation, à partir de leur composition chimique.

On sait que l'on peut étudier l'oxydation des minéraux sulfurés par analyse thermique différentielle ; les courbes des espèces les plus communes, et les conditions expérimentales permettant d'obtenir des résultats reproductibles et caractéristiques ont été récemment présentés dans une note de ce bulletin (G. Sabatier, 1956). La méthode a, depuis, été étendue à l'étude des mélanges de sulfures, par C. Lévy (1957) qui a montré que, dans ce cas, chaque sulfure s'oxyde comme s'il était seul ; il est donc aisé de reconnaître dans les courbes données par ces mélanges les accidents propres à chaque constituant. Cet auteur a également présenté les courbes caractéristiques d'une série de sulfures et sulfosels du cuivre et de l'argent. Nous exposons ici les résultats obtenus dans l'étude des sulfures et arséniures des métaux de la famille du fer.

Technique expérimentale et résultats. Chaque échantillon a été trié sous la loupe binoculaire ; dans les cas douteux on s'est assuré de la pureté et de l'identité du minéral par un diagramme de rayons X. L'échantillon réduit en poudre de grains de 300 microns environ de diamètre a été dilué, dans la proportion de 6 %, avec de l'alumine calcinée de même granulométrie. L'analyse thermique portait sur 1 gr de ce mélange avec une vitesse de chauffage de 500°/heure.

Autant que possible les essais ont porté, pour chaque espèce sur deux échantillons d'origines différentes, pour s'assurer de la valeur caractéristique des courbes obtenues.

TABLEAU I.

MINÉRAL	TEMP. D'OXYD. ° C	CHAL. D'OXYD. cal/gr	CHAL. D'OXYD. kcal/mol obs.	CHAL. D'OXYD. kcal/mol calc
Pyrrhotine ... FeS	400-750	1800	158	164
Pyrite FeS ₂	450-650	1730	207	233
Mispickel ... FeAsS	500-650	1540	251	231
Loellingite ... FeAs ₂	550-700	1020 1150	210 236	229
Millerite NiS	600-860	1050	96	127
Nickeline ... NiAs	450-700	890 1090	119 145	125
Gersdorffite .. NiAsS	350-650	1240	206	194
Linnéite Co ₃ S ₄	400-850	1430	435	447
Cobaltine ... CoAsS	650-850	1090	181	193
Skutterudite.. Co _{0.8} Fe _{0.2} As _{2.5}	500-650	1130 1090	277 267	233

Tous les échantillons étudiés proviennent de la Collection du Laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne, et nous remercions vivement M. P. Bariand qui a bien voulu les y rechercher.

été préalablement étalonnée à l'aide des chaleurs de dissociation du gypse (153 cal/g) et des carbonates de magnésium (302 cal/g) et de calcium (404 cal/g) (1). Le tableau I montre les résultats obtenus.

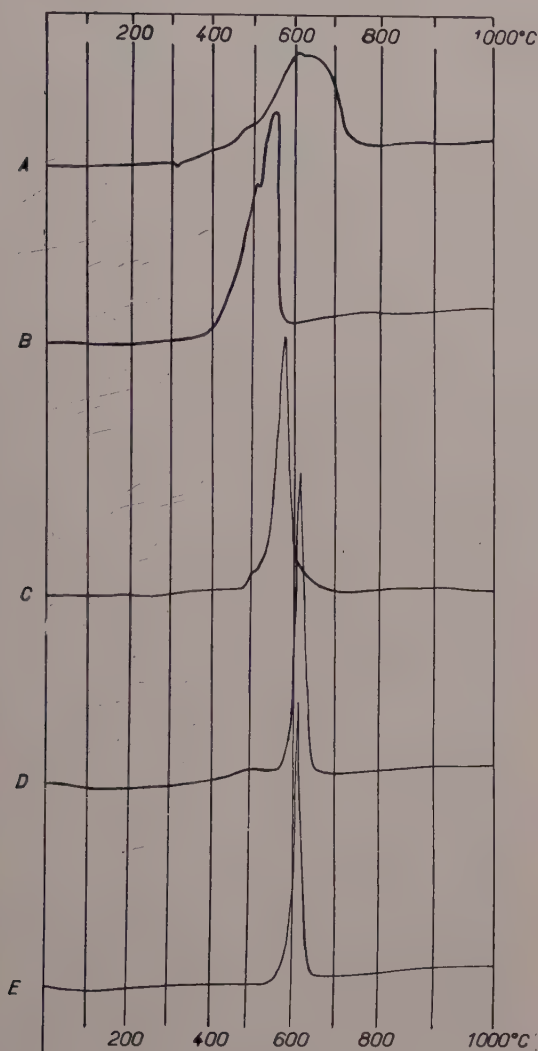


FIG. 1. — A. Pyrrhotite, Trepcza, Yougoslavie. B. Pyrite, Barcelonnette, France. C. Mispickel, Freiberg, Saxe. D. Loellingite, Saxe. E. Loellingite, Saxe (autre échantillon).

Les figures 1, 2 et 3 groupent les courbes obtenues; en ce qui concerne la pyrite et le mispickel, elles ne sont données que pour mémoire, étant déjà connues.

Les chaleurs d'oxydation de ces minéraux ont été déterminées par mesure de l'aire des crochets exothermiques; l'installation avait

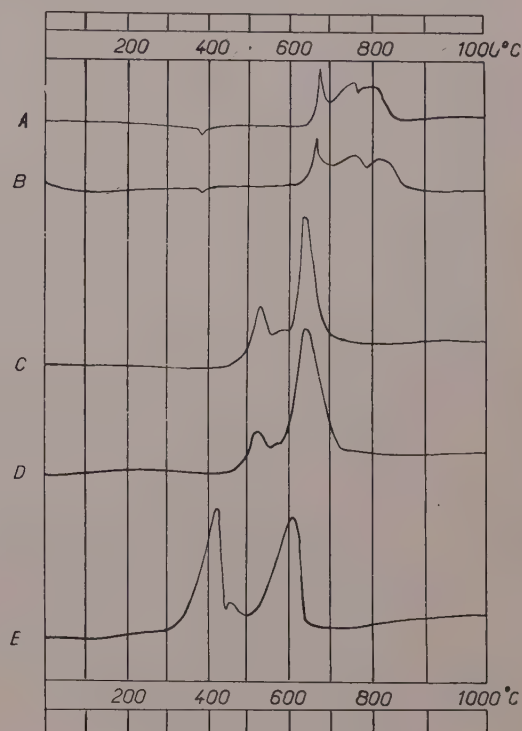


FIG. 2 — A. Millerite, Gap Mine, Lancaster, U. S. A. B. Millerite, Gap Mine, Lancaster, U. S. A. (autre échantillon). C. Nickeline, Ausleben, Thuringe. D. Nickeline, Eisleben, Harz. E. Gersdorffite, Müsen, Westphalie.

Les chaleurs d'oxydation par mol. se rapportent à la « molécule » indiquée dans la première colonne. Lorsque deux chiffres sont donnés, ils correspondent à des mesures effectuées sur deux échantillons de provenances différentes. Les valeurs calculées (dernière colonne) sont obtenues par une méthode décrite plus loin.

Discussion. L'oxydation de ces minéraux donne parfois un seul crochet exothermique, mais le plus souvent, les crochets sont doubles ou même triples, sans rapport d'ailleurs avec la complexité de la composition chimique du

(1) Pour le détail de la technique calorimétrique le lecteur pourra consulter G. Sabatier (1954).

minéral étudié. C'est ainsi qu'un sulfosel comme le mispickel, FeAsS , donne un crochet simple, alors que la nickeline de formule plus simple, NiAs , donne un crochet double. Les raisons pour lesquelles l'oxydation peut se produire par étapes successives ne sont pas encore connues.

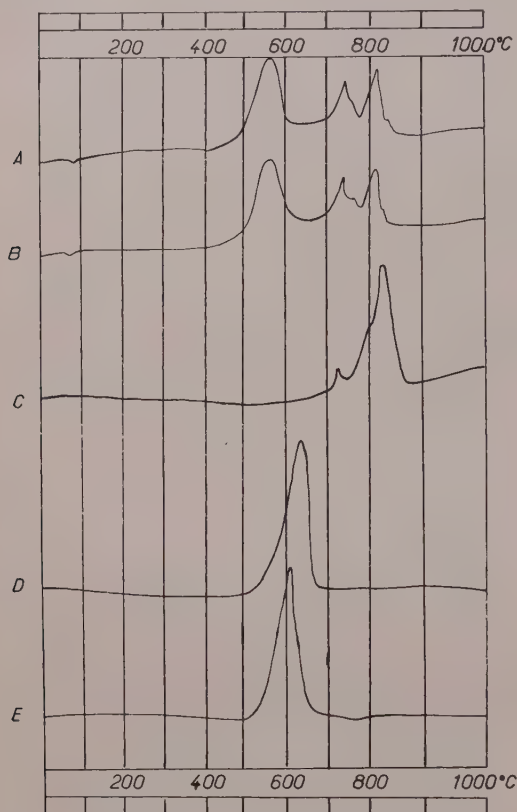


FIG. 3. — A. Linnéite, Müsen, Westphalie. B. Linnéite, Siegen, Westphalie. C. Cobaltine, Tunaberg, Suède. D. Skutterudite, Bou Azzer, Maroc. E. Skutterudite, Skutterud, Norvège.

Les crochets exothermiques ne sont jamais suivis de phénomènes endothermiques, comme c'est le cas pour les composés du cuivre et de l'argent (C. Lévy, 1957). Ces accidents sont produits par la dissociation de sulfates formés en cours d'oxydation, ou par la fusion du métal, libéré à haute température. Si, dans le cas présent, la fusion du métal est exclue, on aurait pu observer la formation transitoire de sulfates ; il n'en est rien, comme on l'a d'ailleurs constaté directement, dans quelques cas, par des diagrammes de rayons X ; les raies des oxydes

Fe_2O_3 , CoO et NiO , apparaissent immédiatement dans les diagrammes des produits, portés à une température supérieure à la température d'oxydation.

On observe, à basse température, un petit crochet endothermique pour la pyrrhotine, la millerite et la linnéite. Il s'agit d'un effet thermique réversible et, dans le cas de la pyrrhotine, la température à laquelle il se produit, 320°C , montre qu'il est lié à la disparition du ferromagnétisme, et à l'anomalie dilatométrique qui l'accompagne (P. Chevenard et A. Portevin, 1943). Il est probable que dans les autres cas il s'agit aussi d'une transformation anormale⁽¹⁾, mais sans relation avec un point de Curie puisque la linnéite et la millerite ne sont pas ferromagnétiques.

Dans tous les cas où l'on a étudié deux échantillons d'un même minéral, mais de provenances différentes, on a trouvé des courbes pratiquement identiques. Si les conditions expérimentales sont maintenues rigoureusement constantes, les courbes présentées ici peuvent donc être considérées comme caractéristiques de chaque espèce.

Aucune règle définie, fondée sur des affinités chimiques ou structurales, n'a pu être dégagée en ce qui concerne les températures d'oxydation et l'allure des crochets exothermiques.

On peut, au contraire, prévoir facilement l'ordre de grandeur des chaleurs d'oxydation. Dans les deux cas où les données thermodynamiques sont connues (FeS et FeS_2), on constate que, dans ces sulfures, l'énergie de liaison des atomes est petite vis-à-vis de leur chaleur d'oxydation ; on peut donc, en première approximation, calculer la chaleur d'oxydation de chaque minéral en ajoutant simplement les chaleurs d'oxydation des éléments qui entrent dans sa composition. Pour ce calcul les valeurs suivantes des chaleurs d'oxydation élémentaires ont été adoptées, d'après Handbook of Chemistry and Physics (éd. 1949).

Les chaleurs d'oxydation « calculées » figurant dans le tableau I ont été ainsi obtenues, sans faire de correction pour tenir compte des températures différentes de 18°C auxquelles l'oxydation se produit.

Le plus souvent les valeurs « calculées » ne s'écartent pas des valeurs observées de plus de 15 % ; un accord plus étroit n'aurait pas de sens en raison, tant des hypothèses simplistes

(1) L'amplitude du phénomène diminue et tend vers zéro lorsque la vitesse de chauffage diminue.

du calcul, que de la précision limitée des mesures effectuées par analyse thermique (10 % environ).

TABLEAU II.

Chaleurs d'oxydation des éléments
(18°C, 1 atm.).

ÉLÉ- MENT	CHAL. D'OXYD. Kcal/atom gr	CHAL. D'OXYD. cal/gr	RÉACTION
Fe ..	95.3	1710	$2 \text{ Fe} + 1.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{FeO}_3$
Ni ..	57.8	990	$\text{Ni} + 0.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{NiO}$
Co ..	57.5	980	$\text{Co} + 0.5 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CoO}$
S ...	69.3	2160	$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \text{ gaz}$
As ..	67.0	895	$4 \text{ As} + 3 \text{ O}_2 \rightarrow \text{As}_4\text{O}_6 \text{ gaz}$

Les chaleurs d'oxydation, rapportées à 1 g,

des éléments entrant dans la composition des minéraux étudiés peuvent varier du simple au double, mais restent du même ordre de grandeur, en gros 1 kcal ; il en est aussi de même pour la chaleur d'oxydation de 1 g de minéral, quelle que soit sa composition chimique. Il s'agit d'une énergie dix fois plus élevée que celle absorbée par la dissociation de la kaolinite, considérée déjà en analyse thermique comme un gros phénomène. C'est pourquoi on peut utiliser, avec succès, pour l'étude de ces réactions, une technique de dilution et de très petites prises d'essai

Remerciements. Nous remercions le professeur Wyart, directeur du Laboratoire de Minéralogie, des facilités qu'il a bien voulu nous procurer pour ce travail, et de son aimable intervention qui a permis à l'un de nous (I. A.) de passer plusieurs mois en France en qualité de boursier du gouvernement français.

BIBLIOGRAPHIE

Handbook of Chemistry and Physics (éd. 1949), p. 1496.
CHEVENARD, P. et PORTEVIN, A. (1943). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 66, 131.
LÉVY, C. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, LXV.

SABATIER, G. (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 953.
SABATIER, G. (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 172.

Sur la présence et l'origine de l'alunite dans les phyllades de l'île de Crète (Grèce)

PAR S. CAILLÈRE ET G. MARATOS,
Laboratoire de Minéralogie du Muséum, Paris.

Sommaire. — Dans les phyllades de l'île de Crète on trouve des nodules blanchâtres. L'étude minéralogique de ces nodules montre qu'ils sont formés par une argile kaolinique associée à de l'alunite. L'origine des nodules paraît liée à la mise en place d'un amas sulfuré, oxydé plus tard sous l'action des agents superficiels (du permien à l'éocène). Le fer aurait précipité sur place à l'état de goethite tandis que le soufre aurait donné SO_3 capable de former l'alunite, au contact de l'argile.

La Crète est constituée par un socle métamorphique dont les horizons supérieurs sont des phyllades en partie attribuées au permien (Papastamatiou, 1958). Au-dessus repose une série sédimentaire (Cayeux L., 1902, 1903), comportant des calcaires et dolomies déposés depuis le trias jusqu'au crétacé et un horizon de flysch d'âge éocène ainsi que le montre la figure 1.

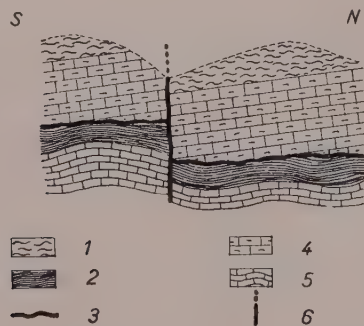


FIG. 1. — 1 : horizon de flysch ; 2 : phyllades du permien ; 3 : surface de charriage ; 4 : calcaires et dolomies ; 5 : socle métamorphique ; 6 : faille.

M. Papastamatiou a observé dans les phyllades altérées au voisinage immédiat du gîte de fer de Ravdoucha près de Chania, une série de nodules blanchâtres de 1 à 2 décimètres de long, dans lesquels il a fait plusieurs prélèvements. Ceci dans le but de confirmer l'origine

du gîte de fer qui lui paraît provenir de l'oxydation d'un amas sulfuré.

L'examen des échantillons recueillis montre qu'un produit blanc pulvérulent y est associé à des masses dures et compactes légèrement bleutées.

Une analyse thermique effectuée sur la partie blanche montre, en dehors des inflexions caractéristiques de la kaolinite, une série de petits accidents entre 670 et 880°. Après traitement à l'acide chlorhydrique dilué, le résidu donne une courbe plus simple. Les inflexions entre 670 et 880° ont disparu, elles traduisent donc la présence de calcite dans le produit initial. Signalons, cependant, qu'en dehors des crochets de la kaolinite, la courbe du produit décarbonaté met en évidence trois inflexions endothermiques faibles à 380, 450 et 810°.

Afin de préciser la nature des impuretés responsables de ces inflexions, un diagramme de rayons X a été effectué, mais celui-ci n'a mis en évidence que les réflexions attribuables à la kaolinite.

La courbe thermique des masses compactes (courbe 1, fig. 2) donne des résultats très différents. Caractérisée par de grands crochets endothermiques à 470, 800 et 1040° et par un phénomène exothermique très aigu vers 670° elle est tout à fait comparable à celles des alunites (Caillère, Henin, 1954 ; Mackenzie, 1957) de Chizeuil (Saône-et-Loire), (gisement décrit par Lacroix, 1918) (courbe 2, fig. 2), de Saint-Jacut (Morbihan) (courbe 3, fig. 2) et de Ma-

driat (Puy-de-Dôme) (courbe 4, fig. 2) trouvées dans la collection du Muséum.

Notons en particulier, l'excellente concordance entre la courbe du minéral de Crète et de l'alunite de Chizeuil. D'autre part les inflexions présentées par la kolinite décarbonatée à 450 et à 810° révèlent probablement la présence d'une petite quantité d'alunite, intimement associée à l'argile.

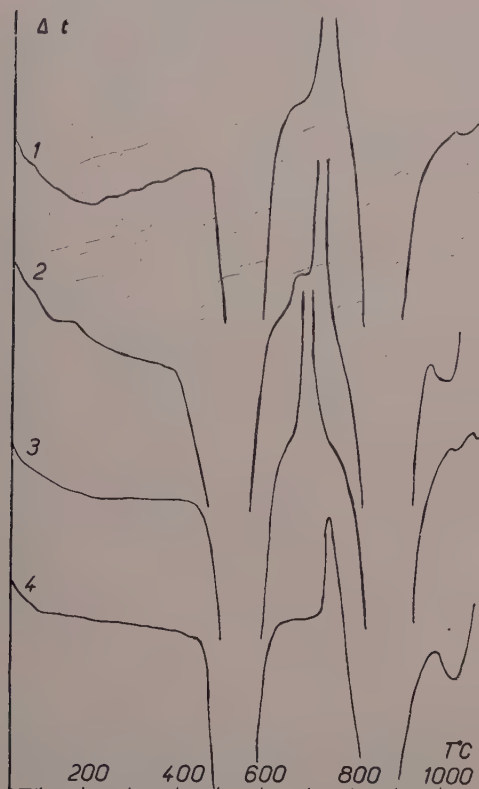


FIG. 2. — Analyse thermique différentielle d'alunites.

1 : de Crète ; 2 : de Chizeuil ; 3 : de Saint-Jacut ; 4 : de Madriat.

Ce minéral de Chizeuil y est désigné sous le nom de « kaolinite », la présente étude permet de montrer qu'il s'agit d'une alunite très pure.

Les résultats de l'étude thermopondérale confirment cette très grande analogie (fig. 3). Alors que la perte totale de poids est de 43,60 % avec le minéral de Crète, elle est de 43,40 % avec l'alunite de Chizeuil. Les deux diagrammes ont une allure identique ; ils font apparaître deux accidents, l'un situé entre 500 et 675°, correspondant à la déshydratation du minéral,

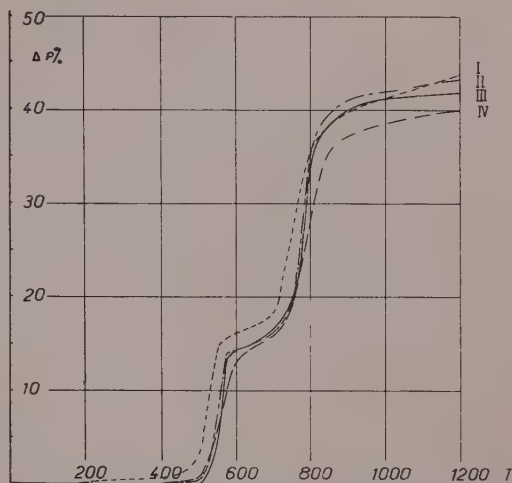


FIG. 3. — Courbes thermopondérales d'alunites.

I : de Crète ; II : de Chizeuil ; III : de Saint-Jacut ; IV : de Madriat.

tandis que le second, entre 700 et 1200° traduit le dégagement du SO_3 . Dans le tableau ci-dessous, sont regroupés les résultats obtenus.

TABLEAU I

PROVENANCE	PERTES DE POIDS EN %			
	0 à 500°	500 à 675°	700 à 1200°	TOTAL
Crète	3	14,8	25,8	43,60
Chizeuil	0,4	15	28	43,40

Ils font apparaître une légère différence surtout sensible au-dessous de 500°, laissant entrevoir que le minéral à identifier renferme quelques impuretés.

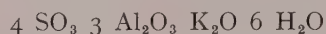
L'étude thermopondérale permet donc d'interpréter les deux accidents endothermiques de la courbe différentielle. Quant au phénomène exothermique il correspond à la formation d'un nouveau sulfate double de formule $(\text{SO}_4)_4 \text{K}_2, \text{Al}_2$ (Fink et coll., 1931 ; Kulp et Adler, 1950) et à la cristallisation de $\alpha \text{Al}_2\text{O}_3$ libérée après la destruction du réseau de l'alunite.

Les résultats de l'analyse chimique du minéral de Crète sont donnés dans la colonne 1, tandis que ceux de l'alunite de Chizeuil se trouvent placés dans la colonne 2 du tableau II.

TABLEAU II

	I	2
Al ₂ O ₃ . .	37,70	37,10
Fe ₂ O ₃ . .	0,25	0,55
SO ₃ . . .	29,60	33,30
K ₂ O . . .	8,60	11,30
Na ₂ O . . .	1,80	0,25
P ₂ O ₅ . . .	2,30	0,60
SiO ₂ . . .	1,10	0,10
TiO ₂ . . .	0,10	»
CaO . . .	0,65	0,15
MgO . . .	0,05	»
H ₂ O — . .	0,45	0,15
+. . .	17,45	16,40
	100,05	99,90

L'échantillon de Chizeuil paraît remarquablement pur. En effet si l'on considère les différentes analyses trouvées dans la littérature, celle de cette alunite est de beaucoup la plus voisine de la valeur théorique. Signalons toutefois qu'elle ne correspond pas complètement à la formule :



et présente par rapport à celle-ci un léger déficit de SO₃.

Les diagrammes de rayons X des deux minéraux sont très analogues. Toutes les raies du diagramme du produit grec se retrouvent dans celui d'une alunite typique de White Mountain (Californie) figurant dans l'atlas de J. Garrido (1952). Il faut toutefois noter que

le spectre du minéral de Chizeuil est plus complet et qu'il montre en outre quelques réflexions faibles, dues probablement à sa meilleure cristallinité.

En résumé, les nodules rencontrés dans les phyllades de Crète sont essentiellement formés par une argile kaolinique associée à de l'alunite et à de la calcite. Il semble possible de relier la genèse du gîte de limonite de Rovdoucha à celui de ces nodules.

On peut penser que la mise en place d'un amas de pyrite et de sidérose a été accompagnée par des phénomènes hydrothermaux susceptibles de provoquer l'altération des phyllades avec formation locale de petits amas d'argile. Plus tard dans la période allant du trias à l'éocène, par suite d'une altération sous l'influence d'actions de surface, on peut imaginer que le sulfure s'est oxydé.

Le fer a précipité sur place sous forme d'hydroxyde, tandis que le soufre ainsi libéré est passé à l'état de SO₃, qui au contact de la kaolinite, a pu donner de l'alunite (Lacroix, 1910). D'autre part le CO₂ provenant de la décomposition de la sidérose devenue instable est probablement responsable de la formation de calcite liée à l'argile.

L'étude minéralogique des nodules inclus dans les phyllades permet ainsi de confirmer l'hypothèse de M. Papastamatiou et de dire que la limonite de Rovdoucha doit provenir de l'altération d'un amas pyriteux.

BIBLIOGRAPHIE

- CAILLÈRE, S. et HÉNIN, S. (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 478.
- CAYEUX, L. (1902). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 134, 1116.
- CAYEUX, L. (1903). — *C. R. IX^e Session Congr. Géol. intern.*, Vienne, 383.
- FINK, W., HORN, K. R. Van et PAZOUR, H. A. (1931). — *Industr. engng. Chem.*, U. S. A., 23, 1248.
- KULP, J. L. et ADLER, H. H. (1950). — *Amer. J. Sci.*, 248, 475.
- LACROIX, A. (1910). — *Minéralogie de la France et de ses colonies*, Ch. Béranger, Paris, 4, 142.
- LACROIX, A. (1918). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 41, 14.
- MACKENZIE, R. (1957). — *The differential thermal investigation of clays*, Mineralogical Society, Londres, 370, 380.
- PAPASTAMATIOU, J. (1958). — *Etude géologique de la Crète*, Institut de Géologie d'Athènes, sous presse.
- TORRE DE ASSUNCAO, C. et GARRIDO, J. (1952-1953). — *Bull. Musée Lab. Minér. Géol. Fac. Sci.*, Lisbonne, 20-21.

L'asymétrie de l'ion cuivre bivalent dans des combinaisons du « type NaCl » et du « type Spinnelle »

PAR C. DELORME,

Laboratoire d'Électrostatique et Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble (1).

I. — ÉTUDES DES SYSTÈMES MO-CuO

Sommaire. — Parmi les solutions solides de type MO-CuO (M: Ni, Co, Mg) certaines telles que : 3 CoO, CuO et NiO, CuO sont particulièrement intéressantes, elles donnent lieu à l'apparition de surstructures quadratiques (c/a inférieur ou supérieur à l'unité). L'existence de ces surstructures, peu stables, est étudiée en fonction de la composition et des traitements thermiques. Les déformations du réseau cubique (type NaCl) ainsi observées sont dues à l'asymétrie de l'ion cuivre bivalent en présence d'un métal de transition (nickel ou cobalt). Dans une seconde partie nous poursuivrons cette étude des déformations quadratiques dues à l'asymétrie de l'ion cuivre dans des réseaux de type spinelle.

INTRODUCTION.

Parmi les solutions solides MO-M'O, les plus étudiées jusqu'à présent sont : d'une part celles où M'O est comme MO du type NaCl et d'autre part celles où M'O est l'oxyde de zinc ZnO hexagonal. Le cas où M'O est monoclinique a été très peu décrit.

Dans cette première partie nous exposons notre étude des systèmes CoO-CuO (chap. I-II) et NiO-CuO (chap. I-III). Ces deux systèmes sont particulièrement intéressants : en effet des solutions solides cubiques de CuO dans le réseau, type NaCl, de NiO ou CoO subissent une déformation quadratique probablement par suite de l'établissement d'un ordre entre les ions M^{++} et Cu^{++} . Ces surstructures sont étudiées en fonction de la composition et de la température.

Aucune surstructure n'a été décelée dans le

système MgO-CuO. D'autres systèmes tels que MnO-CuO et FeO-CuO n'ont pu être préparés, à cause d'une trop grande différence entre les propriétés chimiques des constituants (FeO et MnO réduisent CuO).

Dans le chapitre I-IV nous groupons les résultats concernant la solution solide de quelques oxydes : NiO, CoO, MgO et ZnO dans la maille monoclinique de CuO.

Enfin dans le chapitre I-V nous résumons les caractéristiques principales des surstructures quadratiques que nous avons observées.

CHAPITRE I-I

MÉTHODES DE PRÉPARATION ET DE MESURE

1. Préparation des échantillons.

Au début de notre étude, nous utilisons comme produits de départ les oxydes : CuO,

(1) Actuellement : Laboratoire de physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Grenoble.

Co_3O_4 , CoO , NiO ... préparés par décomposition d'oxalates, de nitrates... à diverses températures. Les résultats obtenus différaient selon le mode de préparation (les oxydes réagissent plus facilement si leur température de préparation est plus basse) et il était difficile de les comparer. Nous n'avons donc ensuite utilisé que la *méthode des nitrates*.

Un mélange de nitrates est d'abord préparé en attaquant par NO_3H les métaux nécessaires pesés dans la proportion voulue. Le résultat de la décomposition de ce mélange de nitrates à 500°C devient le produit de départ standard auquel on applique le traitement thermique de la préparation proprement dite : le plus souvent un chauffage à haute température et une trempe. On effectue ensuite des recuits à température plus basse à l'air ou en ampoules de quartz scellées sous vide.

Souvent la rapidité de la trempe et la durée des recuits influent beaucoup sur les résultats.

2. Étude aux rayons X.

Identification des phases en présence :

A chaque stade de la préparation les produits sont identifiés au moyen de clichés de poudre D-S (chambre de 240 mm) ou de diagrammes réalisés à l'aide d'un Diffractomètre C. G. R.

Les rayonnements utilisés sont ceux du cuivre ($\lambda\text{CuK}\alpha$), du cobalt ($\lambda\text{CoK}\alpha$) et du chrome ($\lambda\text{CrK}\alpha$). Dans certains cas nous avons utilisé un monochromateur à lame courbe (Guinier).

Les déformations quadratiques des réseaux cubiques du type NaCl sont repérées facilement par le dédoublement des premières raies :

(200) devient (200,020) et (002),

(220) devient (220) et (202,022).

Dans chaque doublet l'une des raies a une intensité double de l'autre et de leur position relative on déduit par simple examen si le rapport des axes c/a est supérieur ou inférieur à l'unité. Dans quelques cas les deux raies ont même intensité : on en conclut à la présence simultanée de deux surstructures quadratiques, l'une avec $c/a < 1$, l'autre avec $c/a > 1$. Les raies (200) et (220) de Cu_2O se trouvent dans la même région angulaire, mais la quantité de Cu_2O présente est trop faible pour expliquer ces anomalies de rapport d'intensités.

Dosage des phases en présence :

Pour connaître la composition des mélanges tels que : $x\text{NiO}$, $(1-x)\text{CuO}$ par exemple, on compare les intensités des raies (002,111) de CuO et (111) de NiO dont le rapport doit varier selon : $kx/(1-x)$. Nous avons établi une courbe d'éta-lonnage avec des mélanges NiO , CuO de composition connue. Cette courbe peut être utilisée pour déterminer les proportions relatives des phases cubiques ou quadratiques et monocliniques. Les facteurs atomiques étant très voisins, le rapport d'intensité des raies considérées n'est sensiblement pas affecté par la substitution d'un atome Cu à un atome Ni .

Les intensités ont été mesurées par la *méthode de focalisation de Brentano* avec un échantillon mis sous forme de plaquette. La correction d'absorption n'est fonction que des angles de diffraction et de rotation. Pour éviter la ponctuation des raies, l'échantillon était soumis simultanément à un mouvement d'oscillation autour de l'axe de la chambre et à un mouvement de va-et-vient le long de l'axe.

CHAPITRE I-II

SYSTÈME CoO-CuO

Résultats préliminaires.

Initialement nous nous proposons de préparer le spinelle Co_2CuO_4 signalé par Holgersson et Karlsson (1929). Dans ce but le mélange : $2\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{CuO}$ était chauffé à l'air à diverses températures inférieures à 800°C mais nous observions sur les clichés le spinelle toujours accompagné de CuO , et la mesure du rapport des intensités des raies montrait que la proportion initiale *spinelle/CuO* demeurerait inchangée.

Après chauffage du même mélange initial à l'abri de l'air vers 900°C nous avons décelé une solution solide de CuO dans le réseau cubique de CoO (type NaCl) accompagnée de traces de Co_3O_4 et de CuO . L'élargissement ou le dédoublement des raies de CoO (sauf celles relatives aux plans ($h\bar{h}h$)) indiquaient une légère déformation quadratique du réseau.

Cette première étude nous a permis de mettre en doute l'existence du spinelle Co_2CuO_4 , du moins dans les conditions de préparation données par les auteurs (1). Elle nous a surtout incités

(1) L'impossibilité de préparer Co_2CuO_4 a été aussi signalée récemment par Robin (Thèse, Paris, 1954).

à étudier tout le système CoO-CuO. *Outre la surstructure quadratique pour les concentrations voisines de 3 CoO-CuO, il apparaît pour les concentrations équimoléculaires deux structures dont l'une est inconnue.* (Bertaut et Delorme, 1954.)

Difficultés de l'étude.

L'étude du système CoO-CuO est difficile pour plusieurs raisons : d'une part les nouvelles structures ou surstructures sont instables, d'autre part les conditions chimiques de stabilité des oxydes CoO et CuO sont différentes. Pour obtenir CoO plutôt que Co_3O_4 , il est nécessaire de chauffer à l'air au-dessus de $1\,000^\circ\text{C}$ ou en atmosphère pauvre en oxygène à plus basse température. Ces conditions favorisent par contre la formation de l'oxyde cuivreux Cu_2O aux dépens de CuO. *Il faut donc trouver des conditions permettant la présence simultanée des deux oxydes CoO et CuO.* C'est pourquoi nous décrivons ici en détail nos méthodes de préparation en soulignant l'influence des produits de départ et des traitements thermiques sur les résultats obtenus.

Concentrations voisines de 3 CoO-CuO.

Influence des produits de départ. — Si dans le mélange initial l'oxyde CoO a été préparé soit à basse température sous pression réduite (donnée par une trompe à eau), soit à $1\,200^\circ\text{C}$ à l'air, on obtient toujours une solution solide cubique, quel que soit le traitement thermique.

Si l'on part des oxydes Co_3O_4 et CuO préparés par décomposition à 400°C d'oxalates (1), on peut obtenir dans certaines conditions la surstructure quadratique. Devant la difficulté de reproduire ces préparations, nous les avons uniformisées en utilisant la *méthode des nitrates* (cf. p. 20).

Influence du traitement thermique. — Plusieurs essais de chauffage à l'air du mélange d'oxydes, obtenu par décomposition du mélange de nitrates, à des températures variant entre $1\,060^\circ$ et 900°C , montrent que les raies de la solution solide cubique sont d'autant mieux

définies que la température est plus élevée : le désordre est alors parfait. On peut d'ailleurs fixer cet état désordonné par trempe rapide dans l'eau à partir de $1\,060^\circ\text{C}$ alors qu'une trempe moins brusque à l'air ou sur plaque métallique à partir de cette même température fait déjà apparaître un début d'ordre.

Par chauffage et trempe à l'air à 925°C du mélange initial, le dédoublement apparaît en même temps que les raies de Co_3O_4 . Aux températures inférieures à 925°C , il est nécessaire d'opérer sous pression réduite d'oxygène : en ampoules scellées ou sous faible courant d'azote, afin d'éviter que tout l'oxyde de cobalt soit à l'état de Co_3O_4 ; cependant *il semble que la surstructure quadratique n'apparaisse qu'en présence de traces de Co_3O_4 .*

Nous n'avons pas pu obtenir la surstructure quadratique en partant d'une solution solide complètement désordonnée, quel que soit le traitement thermique ultérieur.

Ainsi, le mélange initial chauffé : 2 fois 30 minutes et 1 fois 2 heures à $1\,060^\circ\text{C}$, trempé à l'eau, donne une solution solide désordonnée (raies fines). Des recuits de ce produit à 925°C (4 jours) à l'air ou à 850°C en ampoule scellée ne réussissent qu'à élargir faiblement les raies.

Si l'on recuit la surstructure quadratique à une température inférieure à 700°C , elle disparaît et il y a précipitation de CuO monoclinique.

On constate ainsi que la surstructure n'est stable que dans un domaine de température de 150°C environ.

Cinétique de l'établissement et de la disparition de la surstructure. — Pour illustrer la cinétique de l'établissement et de la disparition de la surstructure quadratique, nous donnons ci-dessous les résultats obtenus à partir du mélange d'oxydes provenant des nitrates ; tout le mélange est d'abord soumis à deux chauffages de 10 minutes à $1\,000^\circ\text{C}$ suivis d'une trempe sur plaque métallique : les raies de CoO sont alors faiblement élargies. On opère ensuite l'un des recuits suivants en ampoule scellée :

— 23 h à 920°C : les raies commencent à se dédoubler,

— 23 h à 850°C : dédoublement : $c/a \approx 0,97$,

— 24 h à 750°C : même résultat,

— 24 h à 750°C + 3 j à 650°C : solution solide cubique + CuO (traces),

— 3 j à 650°C : même résultat.

(1) Il est malheureusement impossible d'obtenir un oxalate mixte dans les proportions désirées par coprécipitation : le pH de la solution nécessaire à la précipitation de l'oxalate de cuivre étant très différent de celui requis pour la précipitation de l'oxalate de cobalt.

Concentration équimoléculaire.

Un chauffage prolongé à 1000°C du mélange d'oxydes en quantité calculée pour produire CoCuO_2 fait apparaître une nouvelle structure encore inconnue, le plus souvent accompagnée de solution solide à base de CoO. Pour isoler ce nouveau produit, il convient donc de partir d'un mélange plus riche en cuivre, par exemple : 4 Co et 6 Cu.

La structure nouvelle est isomorphe de MgCuO_2 déjà signalée par Rigamonti (1947). Les clichés Debye-Scherrer ne nous ont pas permis (malgré l'utilisation des diverses méthodes connues) de déterminer la maille. Cette détermination aurait sans doute été possible à l'aide de monocristaux. Nous avons essayé, sans succès, de préparer de tels monocristaux : soit dans un bain de borax, soit dans un bain de fluorure de potassium selon la méthode préconisée par Duboin.

Dans tous les cas on obtient des cristaux de CuO monoclinique et parfois des cristaux de Co_3O_4 mais jamais les cristaux mixtes. La préparation de monocristaux de MgCuO_2 est tout aussi difficile à cause de la présence de MgO réfractaire.

Mis en ampoule scellée et chauffé plusieurs jours vers 500°C le produit CoCuO_2 devient hexagonal-rhomboédrique (groupe $R\bar{3}m-D_{3d}^5$) isomorphe de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{Cu}_2\text{O}$; ses paramètres sont :

en notation hexagonale :

$$c = 17,16 \text{ \AA} ; a = 2,85 \text{ \AA},$$

en notation rhomboédrique :

$$a = 5,95 \text{ \AA} ; \alpha = 27^\circ 42'.$$

Nous devons signaler qu'on obtient parfois à partir d'un mélange équimoléculaire CoO-CuO par chauffage vers 1000°C une solution solide cubique (dont les raies sont bien définies) qu'un recuit à 500°C en ampoule scellée ne détruit pas.

Concentrations voisines de 0,5 CoO-9,5 CuO

Lorsque le mélange initial est très riche en CuO, l'oxyde CoO se dissout dans le réseau monoclinique de CuO légèrement déformé. Nous comparons plus loin les résultats dus à la solution des ions Co, Ni, Mg, Zn dans CuO.

Conclusion.

Les principaux résultats de l'étude du système CoO-CuO sont résumés dans le diagramme d'équilibre (fig. I-1) ; on y remarque surtout que le domaine de stabilité de la surstructure quadratique est très restreint.

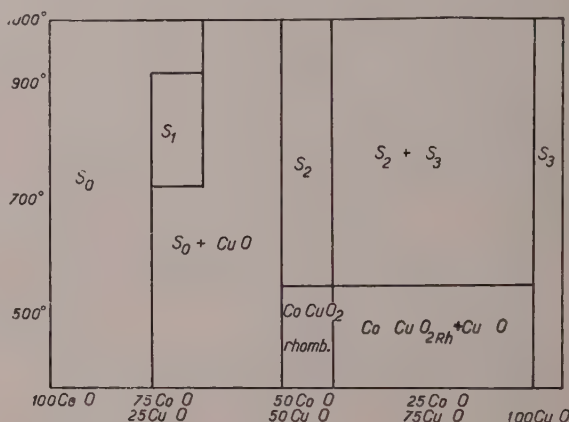


FIG. I-1. — Diagramme d'équilibre du système CoO-CuO.

- S_0 : solution solide cubique
- S_1 : surstructure quadratique $c/a < 1$
- S_2 : structure inconnue
- S_3 : solution solide monoclinique.

Nos résultats montrent que cette surstructure quadratique ($c/a < 1$) pour la composition initiale 3 CoO-CuO ne s'établit qu'en présence de traces de Co_3O_4 .

CHAPITRE I-III

ÉTUDE DU SYSTÈME NiO-CuO

Introduction.

L'étude du système NiO-CuO est « chimiquement » plus facile que celle du système CoO-CuO. Bien que certains auteurs aient suggéré l'existence d'oxydes tels que Ni_3O_4 , Ni_2O_3 et même Ni_2O , J. J. Landers (1951), en étudiant ces composés aux rayons X, n'a jamais observé d'autres structures que celles de NiO cubique de type NaCl (dans quelques cas les raies étaient élargies).

On sait qu'aux températures inférieures à 275°C, NiO cubique devient rhomboédrique (H. P. Rooksby, 1948) avec une déformation qui croît à mesure que la température s'abaisse :

à -183°C , NiO est rhomboédrique :

$$a = 2,948 \text{ \AA}, \alpha = 60^{\circ}12',$$

à 18°C , NiO est rhomboédrique :

$$a = 2,952 \text{ \AA}, \alpha = 60^{\circ}42',$$

à 275°C , NiO est rhomboédrique :

$$a = 2,966 \text{ \AA}, \alpha = 60^{\circ} \text{ (cubique)}.$$

Cette déformation est due aux interactions magnétiques, la température de transition Θ étant une température de Curie-Néel. La substance, antiferromagnétique aux basses températures, devient paramagnétique au-dessus de Θ . Cependant cette déformation ne joue aucun rôle dans les solutions solides étudiées ici, de très faibles additions d'ions étrangers empêchant la déformation (Rooksby, 1948), quoique l'oxyde d'aluminium semble l'accroître (Y. Shimomura, 1951).

Rigamonti (1947) a amorcé l'étude de la solubilité de CuO dans NiO. Vers 900°C , NiO dissout dans son réseau 30 % de CuO.

Nous avons montré (Bertaut et Delorme, 1951) que ce domaine de solubilité s'étendait jusqu'à 30 % (en proportions moléculaires). Au-delà apparaissent : entre 950° et 1100°C , deux surstructures quadratiques dans lesquelles le rapport d'axes c/a est ou inférieur ou supérieur à l'unité. De plus, CuO monoclinique peut

dissoudre dans son réseau 5 % de NiO en subissant une légère déformation.

Dans la description de nos résultats nous utiliserons les symboles suivants :

S_0 : solution solide cubique à base de NiO.

S_1 : surstructure quadratique à $c/a < 1$.

S_2 : surstructure quadratique à $c/a > 1$.

S_3 : solution solide monoclinique à base de CuO.

Concentrations moléculaires de 100 à 70 % de NiO.

On obtient pour les concentrations moléculaires de 100 à 70 % de NiO la solution solide indiquée par Rigamonti. La maille cubique de NiO ne varie pas sensiblement.

Concentrations de 70 à 50 % de NiO.

A 1100°C , il existe une solution solide cubique, mais des traces de Cu_2O apparaissent plus abondantes lorsque la concentration initiale en CuO augmente. Un recuit à 1030°C suivi d'une trempe brusque fait apparaître une surstructure quadratique dont le rapport des axes c/a est légèrement inférieur à l'unité. Les clichés ou les diagrammes révèlent simultanément la présence d'une solution solide monoclinique à base de CuO. La proportion de cette

TABLEAU I-1.

N°	TRAITEMENT THERMIQUE	PHASES PRÉSENTES	OBSERVATIONS
1	20 mn 1100°	S_0 cub. + Cu_2O	Faible proportion de Cu_2O
2	2×20 mn 1100°	<i>id.</i>	Cu_2 augmente en proportion.
3	20 mn 1100° + 15 mn 1075°	S_1 quad. + Cu_2O	
4	20 mn 1110° + 15 mn 1050°	$(S_1 + S_2) + \text{Cu}_2\text{O} + S_3$	Traces de S_3 monoclinique.
5	20 mn 1100° + 5 mn 1030°	$(S_1 + S_2) + \text{Cu}_2\text{O} + S_3$	Traces de Cu_2O .
6	20 mn 1100° + 15 mn 1030°	S_1 quad. + S_3	
7	20 mn 1100° + 2 h 1030°	S_1 quad. + S_3 (13 %)	Les raies deviennent plus fines.
8	1 h 1030°	S_1 quad. + S_3	
9	20 mn 1100° + 30 mn 1030° + 1 h 1000°	S_1 quad. + S_3	
10	20 mn 1100° + 30 mn 1030° + 30 mn 950°	S_0 cub. + S_3 (20 %)	

seconde phase augmente à mesure que l'on se rapproche de la composition initiale équimoléculaire. A une température voisine de 950°C la surstructure disparaît; on retrouve la solution cubique en présence de la solution solide monoclinique.

Devant la complexité du système, il est nécessaire de donner de nombreux résultats de préparation :

Étudions l'établissement de la surstructure et sa disparition en fonction des traitements thermiques pour une composition moléculaire choisie : 55 % de NiO (Tableau I-1).

Plusieurs remarques s'imposent à la lecture du tableau I-1.

— Un chauffage de 20 mn à 1100° ne transforme qu'une partie du CuO en Cu₂O, puis qu'un nouveau chauffage identique fait apparaître une quantité plus importante de Cu₂O. On obtient donc d'abord la solution solide S₁ de CuO dans NiO, puis une partie du CuO dissous se transforme en Cu₂O (essais 1 et 2).

— La surstructure quadratique S₁ (à $c/a < 1$) s'établit aussi bien à partir de la solution solide désordonnée S₀, obtenue à 1100°, qu'à partir du mélange des nitrates décomposés à 500° (essais 6 et 8).

— Cette surstructure est stable en présence de Cu₂O ou de CuO dans le domaine des températures comprises entre 1080° et 950° C.

— A 1030°, le résultat obtenu après 2 heures de recuit est sensiblement le même qu'à la suite de 15 mn de recuit (essais 6 et 7).

— Dans 2 cas : essais 4 et 5, les intensités des raies (002) et (200) d'une part, et (220) et (202) d'autre part ne sont pas dans le rapport habituel voisin de 0,5 mais sensiblement les mêmes : nous en concluons qu'il y a un mélange des 2 surstructures quadratiques : (S₁ + S₂).

— Le rapport des axes c/a ne semble pas varier avec la température pour une composition initiale donnée.

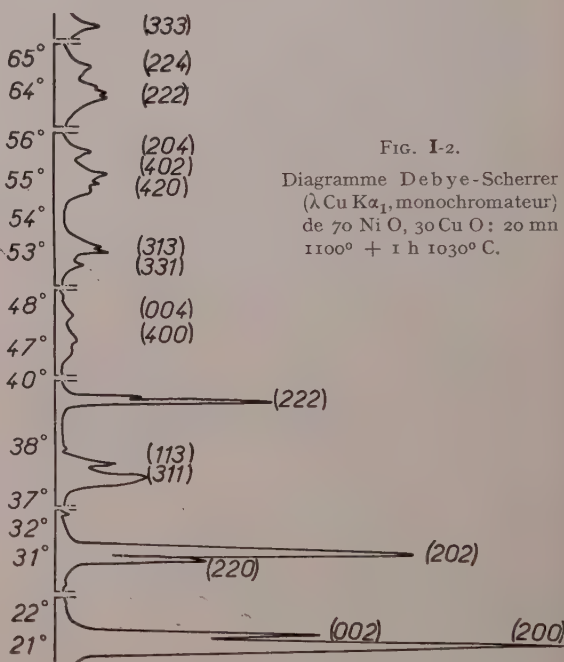
— A 950° (essai 10), la surstructure disparaît avec précipitation de CuO. Une proportion de 20 % de la solution solide S₁ monoclinique (riche de 95 % de CuO) indique qu'une molécule de NiO dissout encore environ :

$$\frac{45-20}{55} = 0,27 \text{ mol. de CuO}$$

En résumé : la surstructure quadratique S₁ ($c/a < 1$) s'établit très rapidement par chauf-

fage à 1030° C de la solution solide désordonnée ou simplement du mélange d'oxydes. Elle peut exister en présence d'un excès de CuO, mais au-dessous de 950° elle disparaît avec précipitation de CuO, la solution solide cubique titrant encore 27 % de CuO.

Un diagramme au rayonnement monochromatique $\lambda \text{ Cu K}\alpha$ d'un échantillon (70 % NiO ; 20 mn 1100° + 1 h 1030°) ne présentant que la surstructure quadratique S₁ permet de comparer les intensités et les largeurs des diverses raies que nous avons reproduites (fig. I-2). L'élargissement anormal des raies (hkh) relativement aux raies (hkh) s'explique en supposant le réseau non pas quadratique, mais orthorhombique avec les axes : $c < a \neq b$.



Concentrations
de 50 à 30 % de NiO.

Nous donnons ci-après les résultats relatifs à 3 mélanges initiaux (en proportions moléculaires) :

45 NiO - 55 CuO ; 40 NiO - 60 CuO ;
30 NiO - 70 CuO ;

pour divers traitements thermiques (tableau I-2).

TABLEAU I-2.

N°	COMPOSITION	TRAITEMENT THERMIQUE	PHASES EN PRÉSENCE
1	45 NiO	20 mn 1 100° + 1 h 1 050°	S_2 (raies mal définies) + S_3 (22 %) + Cu_2O (traces)
2	45 NiO	20 mn 1 100° + 2 h 1 030°	S_2 (raies larges) + S_3 (27 %)
3	40 NiO	20 mn 1 100° + 1 h 1 070°	S_1 ($c/a = 0,98$) + Cu_2O
4	40 NiO	20 mn 1 100° + 1 h 1 050°	S_2 ($c/a = 1,03$) + S_3 (24 %) + Cu_2O
5	40 NiO	1,30 h 1 050°	S_2 (raies élargies) + S_3 (26 %)
6	40 NiO	20 mn 1 100° + 1 h 1 030°	S_2 (raies élargies) + S_3 (33 %)
7	40 NiO	20 mn 1 100° + 4 h 1 030°	(S_2 + S_1) + S_3 (35 %)
8	40 NiO	20 mn 1 100° + 1 h 1 050° + 1 h 1 000°	S_1 ($c/a = 0,98$) + S_3 (20 %)
9	40 NiO	20 mn 1 100° + 1 h 1 050° + 1 h 950°	S_0 cubique + S_3 (40 %)
10	30 NiO	20 mn 1 100° + 1 h 1 030°	(S_2 + S_1) + S_3 (50 %)

La surstructure quadratique S_2 , où le rapport des axes c/a peut atteindre 1,03, apparaît dans le domaine de concentrations initiales : 50 à 30 % NiO. Elle est beaucoup plus instable que la précédente S_1 ($c/a < 1$) : S_2 n'existe que dans un étroit domaine de températures autour de 1 050°. En effet aux températures supérieures à 1 050° C, même en partant d'une concentration de CuO favorable à la formation de S_2 , il y a appauvrissement en CuO de la solution solide (NiO-CuO) par formation de Cu_2O et apparition de la surstructure S_1 (cf. Tableau I-2, préparation 3). Partant d'un même mélange initial, aux températures inférieures à 1 050° C, il y a précipitation de CuO et formation de la surstructure S_1 (cf. Tableau I-2 préparation 8). Quand la température atteint 950° C, il y a précipitation de CuO et disparition de toute surstructure. Comme dans les préparations 60 NiO-40 CuO (cf. Tableau I-2, préparation 10) après destruction de la surstructure, on se trouve en présence de deux phases : S_0 cubique et S_3 monoclinique. S_0 , saturée en cuivre comme auparavant titre 30 % de CuO.

Les raies des diagrammes de la surstructure S_2 sont en général très mal définies et rendent de ce fait les mesures imprécises. Même un diagramme au rayonnement monochromatique

$\lambda CuK\alpha$ ne donne pas de renseignements précis sur les élargissements respectifs des raies, à cause de la superposition des nombreuses raies de la solution solide monoclinique S_3 .

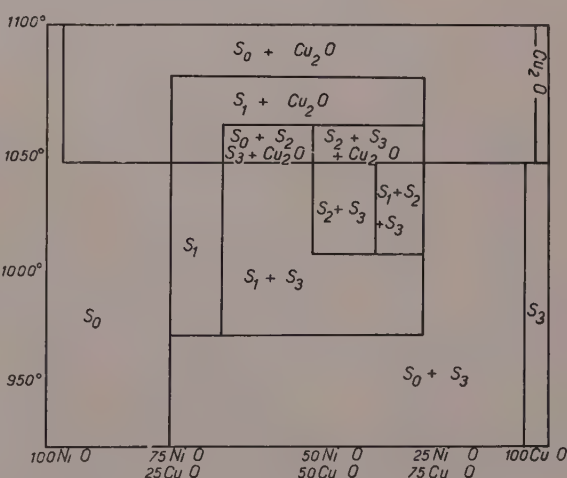


FIG. I-3. — Diagramme d'équilibre du système NiO-CuO.

- S_0 : solution solide cubique
- S_1 : surstructure quadratique $c/a < 1$
- S_2 : surstructure quadratique $c/a > 1$
- S_3 : solution solide monoclinique.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION.

Les résultats de l'étude du système NiO-CuO sont rassemblés sous la forme d'un diagramme d'équilibre (fig. I-3).

Les domaines où une seule phase est présente sont très restreints. Il n'est pas possible d'obtenir seule la surstructure quadratique S_2 (rapport d'axes $c/a > 1$). Cette surstructure n'existe que vers 1050°C c'est-à-dire au voisinage de la température de transition CuO — Cu₂O (à pression d'oxygène normale). Ici encore l'état d'oxydation semble jouer un rôle important dans l'établissement des surstructures.

CHAPITRE I-IV

SOLUTION D'OXYDES DANS CuO

Comme nous l'avons signalé au cours des études précédentes, la maille monoclinique de CuO est légèrement déformée par solution solide d'oxydes tels que : NiO, MgO, CoO et ZnO dans des proportions toujours inférieures à 10 %.

L'oxyde de cuivre CuO possède la structure « Ténorite » (G. Tunell, E. Ponsjack et C. J. Ksanda, 1935) groupe C_{2h}^6 — $C 2/c$ avec 4 molécules par maille. Les positions respectives des atomes sont :

$$(0, 0, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) + 4\text{Cu en } (c): \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\right)$$

$$4\text{O en } (e): \left(0, y, \frac{1}{4}\right); \left(0, \bar{y}, \frac{3}{4}\right)$$

$$y = 0,584 \text{ ou } 0,916.$$

Chaque atome d'oxygène est entouré de 4 atomes de cuivre qui forment un tétraèdre très déformé.

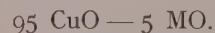
Chaque cuivre a 4 proches voisins qui forment un rectangle plan. Cet arrangement différencie CuO des oxydes binaires des métaux de transition cristallisant dans le système NaCl, où l'atome métallique a 6 voisins, sommets d'un octaèdre.

La plus petite distance cuivre-oxygène est :

$$d_{\text{Cu-O}} = 1,95 \text{ \AA}.$$

On trouve ainsi pour le cuivre un faible rayon 0,63 Å qui, comparé à ceux des ions bivalents des métaux de transition (voisin de 0,8 Å), est en faveur d'une liaison partiellement covalente dans CuO. (Dans l'oxyde Cu₂O où les liaisons sont certainement covalentes, la distance minimum Cu — O = 1,84 Å est encore plus faible.) Cette hypothèse a déjà été formulée par H. Bizette et Belling Tsai (1955) pour expliquer les propriétés magnétiques et la température d'anomalie dans la variation de chaleur spécifique de CuO.

Nous avons préparé, par chauffage des nitrates mixtes à 1000°C et 1000°C, une série de produits du type :



Les paramètres des mailles monocliniques type ténorite ont été mesurés au rayonnement du cuivre $\lambda K\alpha$. On a aussi enregistré dans les mêmes conditions géométriques le diagramme d'un oxyde de cuivre CuO ayant subi un traitement thermique identique.

Comme les perturbations de réseau élargissent les raies aux grands angles, nous n'avons obtenu des mesures satisfaisantes que dans un domaine angulaire restreint : $2\theta < 40^\circ$.

Les résultats sont groupés dans le tableau I-3.

TABLEAU I-3.

PARAMÈTRES DE LA MAILLE MONOCLINIQUE (EN Å)					VOLUME
Cu O	$a = 4,70$	$b = 3,44$	$c = 5,13$	$\beta = 99^\circ 29'$	81,8
95 Cu O — 5 NiO	$a = 4,67$	$b = 3,46$	$c = 5,15$	$\beta = 98^\circ 42'$	82,3
95 Cu O — 5 MgO	$a = 4,76$	$b = 3,42$	$c = 5,13$	$\beta = 99^\circ 49'$	82,3
95 Cu O — 5 CoO	$a = 4,76$	$b = 3,38$	$c = 5,14$	$\beta = 100^\circ 20'$	81,4
95 Cu O — 5 ZnO	$a = 4,72$	$b = 3,38$	$c = 5,14$	$\beta = 100^\circ$	80,7

Les variations des paramètres mesurés sont significatives, car la précision est de $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

On remarque que β et a varient dans le même sens.

Pour Mg, Co, Zn, a augmente tandis que b diminue ;

Pour Ni, a diminue tandis que b augmente.

On ne pourra relier la déformation de la maille à la nature de l'ion se substituant au cuivre que lorsqu'on connaîtra aussi la variation du paramètre d'oxygène.

Nos mesures n'autorisent aucune conclusion définitive, mais montrent néanmoins que le réseau assez exceptionnel de CuO est capable de dissoudre des ions étrangers.

CHAPITRE I-V

CARACTÉRISTIQUES DES SURSTRUCTURES OBSERVÉES DANS LES SYSTÈMES MO-CuO

Nous rassemblons ici à la fin de cette première partie les caractéristiques principales des surstructures décrites :

3 CoO — CuO	$c/a < 1$
NiO — CuO	$c/a < 1$
NiO — CuO	$c/a > 1$

Instabilité.

Les surstructures décrites précédemment sont essentiellement caractérisées par leur instabilité. Leur domaine de température de stabilité est très réduit (parfois 50°C) tandis que dans les alliages déjà connus les surstructures éventuelles restent stables au-dessous d'une certaine température critique.

Un essai d'interprétation de cette instabilité a été proposé par Bertaut et Delorme (1951) en considérant la variation de l'énergie libre de configuration en fonction de la température correspondant à chaque état possible pour une composition donnée : mélange, solution solide désordonnée et surstructure.

L'existence des surstructures est sans doute liée à l'état d'oxydation : nous avons remarqué que la surstructure 3 CoO-CuO n'apparaît

sait qu'en présence de traces de Co_3O_4 ; de même l'apparition des surstructures NiO-CuO semble liée à celle de l'oxyde cuivreux Cu_2O . Il ne faudrait opérer qu'en connaissant exactement à chaque instant la pression d'oxygène ; cependant pour déplacer la température de transformation de CuO en Cu_2O les variations de pression doivent être considérables (Dode, 1944).

Déformation quadratique.

L'établissement de l'ordre dans des solutions solides MO — CuO est la cause d'une déformation quadratique du réseau. Il en est de même dans certaines surstructures métalliques, par exemple dans le système cuivre-or. La formation selon une direction de plans alternativement riches en l'une ou l'autre des espèces d'atomes crée une asymétrie d'autant plus marquée que la différence des rayons atomiques est plus grande.

Warren et ses collaborateurs (1951) ont montré que dans des solutions solides désordonnées de Cu_3Au cette différence de rayons atomiques donne lieu à une variation non monotone du fond continu. L'effet est proportionnel au carré de la différence des facteurs atomiques de diffusion.

Par analogie on peut supposer que les déformations quadratiques (ou orthorhombiques) des surstructures dans les systèmes MO-CuO sont dues à plusieurs arrangements possibles d'ions de diamètres différents.

Toutefois un diagramme effectué au diffractomètre C. G. R. au rayonnement monochromatique du cuivre $\lambda\text{Cu K}\alpha$ n'a pas permis de mettre en évidence une différence entre les rayons ioniques du nickel et du cuivre. Cet échec est dû à la trop faible différence entre les facteurs de diffusion des deux ions qui d'ailleurs empêche l'observation des raies de surstructure. *Les arrangements des ions de nickel et de cuivre ou de cobalt et de cuivre liés aux déformations du réseau ne peuvent donc être décrits avec certitude (comme dans les alliages cuivre-or).*

L'asymétrie est certainement due à l'ion cuivre, cependant aucune déformation quadratique n'ayant été observée dans des solutions solides de CuO dans le réseau de MgO, le voisinage de l'ion cuivre intervient aussi : la présence d'un métal de transition (tel que le cobalt ou le nickel) semble nécessaire.

ÉNERGIE DE TRANSFORMATION

Une autre question n'a pas été élucidée : quelle est la nature des transformations ordre-désordre des systèmes MO-CuO ?

L'énergie électrostatique du réseau reste identique pour toutes les répartitions d'ions tant que ceux-ci conservent la même charge, ce qui semble le cas pour Ni^{++} , Co^{++} et Cu^{++} .

La covalence des liaisons Cu-O n'ex-

plique qu'une partie des faits. En effet, la création des liaisons carrées autour de Cu^{II} n'explique que la déformation où c/a est supérieur à l'unité.

L'intervention de l'élément de transition (nickel ou cobalt) est donc nécessaire et bien que cette hypothèse paraisse hardie, il faudra bien admettre l'existence de liaisons indirectes Cu-Ni ou Cu-Co par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

- BERTAUT, F. et DELORME, C. (1951). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 233, 356.
 BERTAUT, F. et DELORME, C. (1954). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 238, 1829.
 BIZETTE, H. et BELLING TSAI (1955). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 241, 184.
 DODE, M. (1944). — *Cah. Phys.*, Fr., 24, 18
 HOLGERSSON et KARLSSON (1929). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch., 183, 384.

- LANDERS, J. J. (1951). — *Acta Cryst.*, 4, 148.
 RIGAMONTI (1947). — *Atti Accad. nazion. Lincei*, 2, 446.
 ROOKSBY, H. P. (1948). — *Acta Cryst.*, 1, 226.
 SHIMOMURA, Y. (1951). — *Jap. Inst. Met.*, 21.
 TUNELL, G., PONSJACK, E. et KSANDA, C. J. (1934). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 90, 120.
 WARREN et collaborateurs (1951). — *J. appl. Phys.*, U. S. A., 22, 1493.

Analyse thermique différentielle des minerais sulfurés.

PAR C. LÉVY,

Laboratoires de Minéralogie du Muséum et du B. R. G. M.

Sommaire. — L'analyse thermique différentielle, dans l'air, des sulfures constituant des minerais, donne pour chacun d'entre eux une courbe d'oxydation caractéristique et peut donc être utilisée comme moyen de détermination. La méthode est d'abord appliquée à certains minéraux du B. G. P. : pyrite, blende, galène, marcasite. On examine ensuite, à titre d'exemple, les courbes d'une famille de minéraux d'un même métal : chalcopryrite, cuivre gris, bornite, covellite et chalcocite — on compare de même les minéraux d'argent : argent natif, argyrose, proustite et pyrargyrite. Pour tous les minéraux étudiés, on observe un ou plusieurs phénomènes endothermiques caractéristiques du métal entrant dans la combinaison, tandis que les crochets exothermiques sont caractéristiques de l'espèce analysée. Enfin, la méthode est essayée sur un mélange artificiel, puis sur un minerai complexe : on observe simplement l'addition des phénomènes enregistrés sur les minéraux isolés. La méthode permet donc la détermination d'un minerai complexe. Les perspectives de l'analyse quantitative sont envisagées.

Introduction.

L'analyse thermique différentielle a été utilisée avec succès pour toute une série de substances pour lesquelles elle a été pendant longtemps la seule méthode de détermination. Les renseignements qu'elle a apportés, d'autre part, sur les transformations que subit un minéral au cours de son chauffage en ont généralisé l'emploi. On peut citer comme exemple l'étude des alliages (Le Chatelier), des chlorites (Orcel), des phyllites (S. Caillère), des carbonates, des minéraux métamictes, etc...

Un champ relativement peu abordé par cette méthode est celui des minerais métalliques. Pourtant, leur température de décomposition, ou simplement d'oxydation dans l'air (pour les sulfures) peut être aisément repérée au moyen de l'A.T.D. et fournir ainsi, en plus de la connaissance de leurs zones de stabilité, un moyen complémentaire de détermination. Le premier travail dans ce domaine, en France tout au moins, est celui de Monclova (1930) sur la décomposition du mispickel.

Mais, pour les sulfures, l'étude de leur décomposition nécessite un appareillage assez complexe. Leur grande oxydabilité oblige à effectuer l'analyse, soit sous vide, comme l'avait fait Monclova, soit en atmosphère réductrice. Leur

oxydation, par contre, se produit naturellement par chauffage dans l'air, et peut être analysée sur une installation plus simple. Récemment, Sabatier (1956) a étudié ainsi l'oxydation ménagée de quelques sulfures. C'est la même méthode que nous avons utilisée.

Les courbes que nous allons présenter ici ont pour but de montrer, en dehors de toute interprétation, qu'elles sont caractéristiques des espèces étudiées et peuvent ainsi servir à leur détermination. Nous avons choisi quelques sulfures parmi les plus courants dans les gîtes métallifères, comme ceux du B. G. P. Nous avons pris ensuite, à titre d'exemple, des séries de minéraux du même métal, en l'occurrence de cuivre et d'argent. Enfin, nous montrons les perspectives de la méthode comme analyse qualitative et quantitative des minerais complexes ⁽¹⁾.

Appareillage utilisé.

Les analyses ont été faites au Laboratoire de Minéralogie du Muséum, sur une installation classique — enregistreur galvanométrique et four coiffant vertical, couples de

(1) Tous les échantillons proviennent de la Collection du Muséum National d'Histoire Naturelle.

Pt-PtRh. Nous avons utilisé la méthode des trois soudures, une pour le couple des températures, et deux autres en opposition pour le couple différentiel. La sensibilité de l'enregistreur galvanométrique, jointe à une bonne isothermie de l'enceinte chauffée, nous a permis de diluer suffisamment les sulfures dans l'alumine pour qu'il soit inutile de protéger les couples. Nous avons pu ainsi utiliser des prises de l'ordre du milligramme ou du centigramme ⁽¹⁾ chaque godet étant chargé à 800 mg d'alumine calcinée ou de sulfure dilué dans l'alumine. Le grain moyen des poudres était de 250 microns. La vitesse de chauffe était de 50° C/mn.

Minéraux du B. G. P.

I. — *Pyrite*.

L'oxydation de la pyrite se manifeste par deux crochets aigus, situés respectivement à 500° et 530° et d'amplitude nettement différente, ainsi qu'on peut le voir sur la courbe 1 (prise : 1,5 mg). Il est à noter que suivant les conditions expérimentales, ces amplitudes peuvent varier, s'inverser, ou être sensiblement égales (courbes 2, 3, prises : 4,5 et 2,4 mg).

II. — *Blende*.

Son oxydation s'étale sur un large domaine de température, en un crochet unique dont le maximum se situe vers 775° (courbe 4, prise : 3,2 mg). Le phénomène est constant.

III. — *Galène*.

Son oxydation débute par une légère montée exothermique se poursuivant en palier et produit à 860° un pic exothermique violent dont la forme en « clocher » est absolument caractéristique de la galène (courbe 5, 3,2 mg).

IV. — *Marcasite*.

Elle présente un crochet aigu, unique, situé vers 450° (courbe 6, 1,5 mg) se distinguant nettement de celui de la pyrite. A titre d'essai, nous avons fait une analyse sur un mélange constitué pour moitié de pyrite et moitié de marcasite. Ainsi qu'on peut le voir sur la courbe 7

(1) La plupart des courbes obtenues ont été effectuées avec des prises allant de 1 à 5 mg. Mais le changement d'un galvanomètre de l'enregistreur au cours de la série d'analyses nous a contraint à utiliser des prises légèrement plus fortes allant jusqu'à 16 mg.

(pyrite : 1,5 mg, marcasite : 1,5 mg), on distingue très nettement les crochets caractéristiques des deux minéraux, ce qui montre

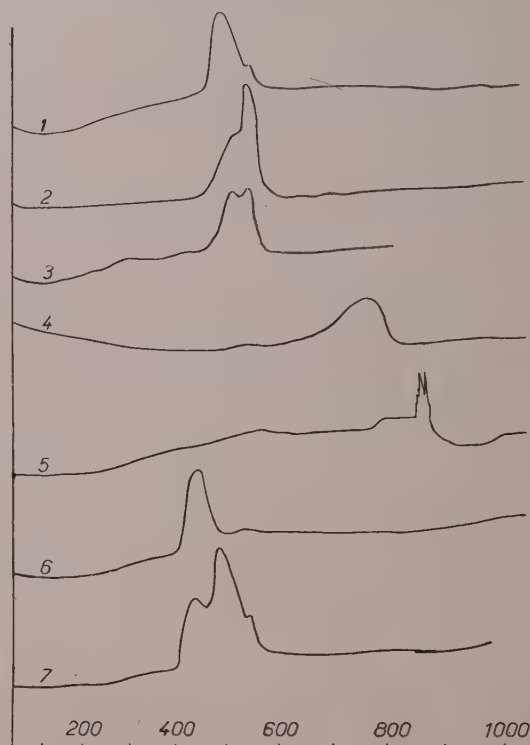


FIG. 1.

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| 1 : pyrite (Ile d'Elbe). | 5 : galène (Nontron). |
| 2 : pyrite (Traverselle). | 6 : marcasite (Jaspen). |
| 3 : pyrite (Traverselle). | 7 : pyrite et marcasite. |
| 4 : blende (Holzappel). | |

que les réactions se suivent simplement et qu'on peut donc repérer facilement la présence de deux espèces dans un mélange. Nous en verrons, plus loin, l'application aux minerais complexes.

Minéraux de cuivre.

I. — *Chalcopirite*.

L'oxydation de la chalcopirite se produit en plusieurs étapes, par quatre crochets successifs, dont le premier commence vers 450° et le dernier finit vers 625° (courbe 8, 3,2 mg). A noter un léger crochet endothermique vers 760°.

II. — *Cuivre gris*.

Le cuivre gris, non constant, mais fréquent dans le B. G. P. présente un intérêt particulier.

C'est en effet le premier sulfosel que nous allons examiner, et sulfosel de composition variable, allant de la tennantite arsenicale, à la tétraédrite antimonieuse.

L'oxydation de la tennantite (courbe 9, 14,3 mg) débute vers 400° par un phénomène exothermique relativement fort, se poursuivant en palier et produit ensuite un grand pic exothermique dont le maximum se situe vers 575°. Ensuite, on observe un léger crochet endothermique vers 760°, et un second, à haute température, vers 1050°.

La courbe de la tétraédrite (courbe 10, 14,3 mg) est assez analogue, mais les différents phénomènes qu'elle présente se produisent à des températures plus élevées.

L'oxydation débute en effet vers 425° (au lieu de 400°) et atteint un maximum vers 550°, le dernier grand crochet exothermique présente un maximum vers 600° (au lieu de 575°).

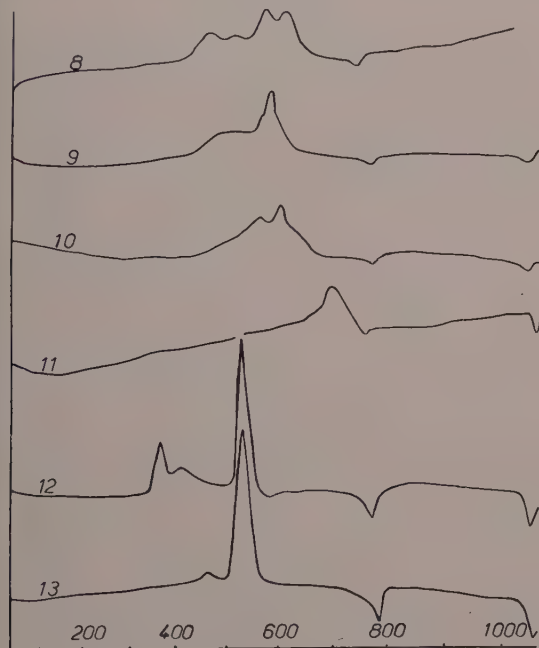


FIG. 2. — Minéraux de cuivre.

- 8 : chalcopryrite (Creighton).
- 9 : tennantite (Morvan).
- 10 : tétraédrite (Constantine).
- 11 : bornite (Androta).
- 12 : covellite (Bor).
- 13 : chalcocite.

Les deux oxydations sont nettement distinctes, séparées par un léger crochet d'allure endothermique, alors que la tennantite pré-

sentait un palier. On retrouve, par ailleurs, aux mêmes températures (760° et 1050°) les mêmes crochets endothermiques que pour la tennantite.

III. — *Bornite*.

Malgré sa composition complexe, la bornite s'oxyde pratiquement en une seule fois et donne lieu à un phénomène assez longuement étalé, présentant un maximum qui se situe vers 690° (courbe 11, 3,2 mg).

A signaler, comme pour les deux autres minéraux de cuivre, la présence d'un léger crochet endothermique vers 760°.

IV. — *Covellite*.

L'oxydation de la covellite (courbe 12, 16,5 mg) se produit en plusieurs étapes. Elle débute par un phénomène exothermique net commençant à 340° et atteignant son maximum vers 370° et se poursuit par un second crochet moins net vers 420° et surtout par un pic aigu à 540°. Elle se termine par les deux crochets endothermiques déjà vus à 760° et 1050°, crochets dont les sommets sont légèrement décalés vers les hautes températures, en raison de l'amplitude plus grande des phénomènes mis en jeu.

V. — *Chalcocite*.

La courbe de la chalcocite (courbe 13, 16,5 mg) est très semblable à celle de la covellite : même pic exothermique aigu à 540°, et mêmes crochets endothermiques à 760° et 1050°. Elle s'en distingue néanmoins très nettement par l'absence des crochets initiaux à 370° et 420°, ceux-ci étant remplacés par un léger phénomène exothermique vers 470°.

Minéraux d'argent.

I. — *Argent natif*.

L'argent ne s'oxyde pas dans l'air sous pression normale. Sa courbe ne montre donc aucun crochet exothermique et est horizontale jusqu'à la température de 960° (courbe 14, 16,5 mg) où apparaît un pic endothermique violent. Une analyse en retour (courbe 15, 16,5 mg) nous a montré que le phénomène était réversible et correspondait donc bien à la fusion de l'argent (temp. de fusion : 963°).

Il est curieux de signaler que parfois, pour

des analyses à plus faible teneur (5,5 mg), le crochet exothermique de la solidification n'apparaît pas (courbe 16), donnant ainsi l'impression que le phénomène produit au cours du chauffage est irréversible. Néanmoins, un nouveau chauffage opéré sur la substance refroidie, reproduit à chaque fois le crochet endothermique de la fusion.

II. — *Argyrose.*

L'oxydation de l'argyrose s'étale sur un domaine de température assez large (courbe 17, 16,5 mg), marqué par un crochet exothermique débutant vers 600° et atteignant

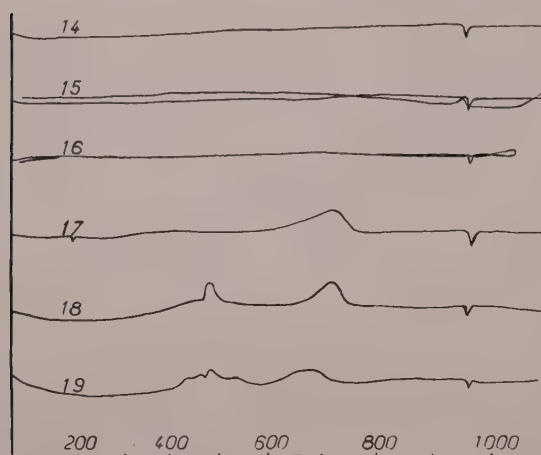


FIG. 3. — Minéraux d'argent.

- 14 : argent natif (Pérou).
- 15 : argent natif (Pérou).
- 16 : argent pur.
- 17 : argyrose (Chanarcillo).
- 18 : proustite (Chanarcillo).
- 19 : pyrargyrite (Freiberg).

son maximum vers 700°. A 960°, en raison de la non-oxydabilité de l'argent, apparaît le même pic endothermique aigu que pour l'argent natif, correspondant à la fusion du métal.

III. — *Proustite.*

On peut noter, pour commencer, ce même pic endothermique aigu à 960°, dû à la fusion de l'argent (courbe 18, 16,5 mg). A plus basse température, l'oxydation de la proustite débute par un phénomène exothermique net vers 400°, se poursuivant en palier jusqu'à 460°, et prolongé par un pic exothermique

violent dont le maximum se situe à 480°. Un second crochet exothermique net débute vers 650° pour atteindre son point culminant vers 710°.

IV. — *Pyrargyrite.*

La courbe de la pyrargyrite (courbe 19, 16,5 mg) est assez analogue à celle de la proustite : phénomène net débutant à 400° et se poursuivant en palier jusqu'à 460°, pic exothermique violent culminant à 480°. Un phénomène endothermique léger, mais net vers 475° s'intercale entre les deux. Ensuite, apparaît vers 540°, un faible crochet exothermique, qui n'existe pas dans la proustite, puis un large crochet dont le maximum se situe vers 660°. Enfin, on retrouve à 960°, le pic endothermique de la fusion de l'argent.

*
*
*

Conclusions.

On a pu voir, d'après l'étude de ces quatre minéraux d'argent que leurs courbes présentaient à la fois un caractère commun (fusion de l'argent) et des caractères différents (crochets de l'oxydation). De même, les courbes des minéraux de cuivre présentaient un caractère commun (les deux crochets endothermiques à 760° et 1050°) et des caractères différents (crochets exothermiques de l'oxydation). Il semble donc qu'il sera possible d'obtenir pour chaque famille de minéraux :

- a) un phénomène caractéristique de l'élément essentiel qui le compose,
- b) des phénomènes différents et caractéristiques de chaque espèce.

L'intérêt de cette hypothèse apparaît immédiatement, car si ce phénomène commun existe, comme c'est le cas pour l'argent ou le cuivre, la mesure de l'énergie mise en jeu permettra d'aboutir à une analyse quantitative au moins partielle du minéral par A. T. D.

Par ailleurs, nous avons vu que, tout au moins dans les conditions expérimentales actuelles, des limites existent à la méthode, quand il s'agit par exemple d'espèces dont la structure, ainsi que les propriétés chimiques des constituants (As et Sb, par exemple) sont voisines. Nous proposerons, à la fin de cette étude, d'introduire dans les conditions opératoires des modifications qui auront pour but d'augmenter la sensibilité et la précision.

Minerais complexes.

Avant d'essayer l'analyse thermique différentielle sur des minerais complexes, nous avons opéré sur des mélanges artificiels de minéraux. On pouvait, en effet, penser que des réactions solides se produiraient entre les divers constituants du minerai, réactions qui modifieraient l'allure générale du phénomène.

Les courbes 20 et 21 montrent les résultats obtenus sur des mélanges de pyrite, blende et galène. Nous avons reproduit sur la figure 4 les courbes 1, 4, 5, effectuées sur les mêmes espèces prises isolément. On voit nettement qu'il y a une simple addition des phénomènes et qu'on retrouve les mêmes crochets à la même place. Le résultat est vraisemblablement dû à la très forte dilution des sulfures dans l'alumine qui ont ainsi peu de possibilités d'être en contact les uns avec les autres.

La courbe 22 est celle d'un minerai naturel B. G. P. La simple superposition des courbes permet de voir immédiatement qu'il est composé de pyrite, blende, et galène. La méthode est donc applicable à la détermination des minerais complexes, à condition, bien entendu, que les crochets produits par les divers constituants se produisent à des températures suffisamment éloignées pour ne pas interférer.

Essai d'analyse quantitative.

L'analyse thermique différentielle peut être une méthode de mesure quantitative. Ainsi que l'a montré Sabatier (1954), pour une espèce donnée, dans des conditions expérimentales identiques, l'aire du crochet d'un phénomène est proportionnelle à la quantité du corps analysé. Nous avons tenté d'appliquer la mesure de ces aires aux mélanges et minerais complexes dont il vient d'être question.

On voit nettement sur les courbes 20 et 21 la variation de l'aire des crochets avec la quantité des minéraux analysés.

La précision des résultats que nous avons obtenus n'est pas encore suffisante pour qu'on puisse considérer la méthode comme quantitative. La cause en est due essentiellement à la difficulté de tracer la ligne « zéro » hypothétique qui serait celle du minéral s'il n'avait pas subi de transformation, et qui constitue la base de l'aire à mesurer. Dans le cas d'un pic aigu, ce tracé arbitraire entraîne une erreur

relative faible, mais dans le cas d'un crochet évasé, comme celui de la pyrite, l'erreur introduite par l'opérateur est plus élevée. Par ailleurs, quand les courbes de deux minéraux interfèrent, comme c'est le cas pour la blende et la galène (courbes 4 et 5, figure 4), la cor-

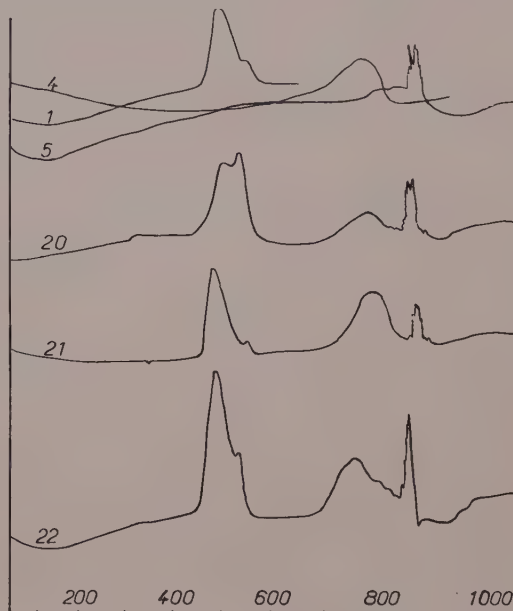


FIG. 4. — Minerais complexes.

- 1 : pyrite.
- 4 : blende.
- 5 : galène.
- 20 : pyrite (3 ‰) + blende (2 ‰) + galène (5,8 ‰).
- 21 : pyrite (2 ‰) + blende (4 ‰) + galène (4 ‰).
- 22 : minerai B. G. P. (Hounan),

rection à apporter est délicate et entraîne des erreurs supplémentaires. Il serait nécessaire, aussi bien pour réduire la base d'un crochet unique que pour séparer les crochets qui interfèrent, d'augmenter la vitesse de l'oxydation, en faisant circuler dans l'enceinte chauffée un courant d'oxygène.

Bien que les différentes valeurs trouvées pour la composition minéralogique d'un minerai B. G. P. aient présenté des divergences de l'ordre de 10 à 20 %, on a pu constater que les sommes « bouclaient » entre 95 et 99 %. Peut-être les divergences constatées étaient-elles dues aussi à une différence dans la composition des prises. La très faible quantité de celles-ci (de l'ordre du centigramme) a pu empêcher qu'elles soient parfaitement représentatives de la composition minéralogique moyenne du minerai.

Conclusion.

Ce travail n'avait pour but que de montrer les perspectives offertes par l'analyse thermique différentielle des sulfures. On a pu voir sur les quelques courbes présentées qu'en général, celles-ci étaient suffisamment caractéristiques de l'espèce étudiée pour pouvoir servir à leur détermination. La méthode est sensible (prises de l'ordre du milligramme) et d'exécution simple.

Nous n'avons pas fait d'interprétation et ne voulons pas généraliser. Nous pensons même que les courbes ne sont valables que pour une installation donnée et ne sont reproductibles que dans des conditions expérimentales identiques.

L'analyse thermique différentielle peut se prêter à l'analyse qualitative des minerais complexes, à condition que leurs composants

ne se transforment pas à des températures trop voisines. Elle peut même, dans certaines conditions, être semi-quantitative.

Pour la rendre quantitative, il sera nécessaire d'agir sur la forme des crochets en opérant en atmosphère plus oxydante (courant d'air ou d'oxygène), afin d'augmenter la vitesse d'oxydation : les crochets seraient alors plus aigus et moins étalés, ce qui diminuerait l'erreur, en augmentant la sensibilité. Nous pouvons espérer de même séparer les crochets qui actuellement interfèrent, comme pour la blende et la galène.

Enfin, en opérant en atmosphère réductrice ou sous vide, nous espérons mettre en évidence des phénomènes de décomposition, qui, outre certains éléments supplémentaires pour la détermination des minerais, pourraient apporter des renseignements intéressants sur les conditions de formation ou d'évolution des sulfures dans les gîtes métallifères.

BIBLIOGRAPHIE

- MONCLOVA (1930). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 53, 491.
SABATIER (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 172.
SABATIER (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 953.
-

Structure cristalline de la bromo-antipyrine

PAR P. ROMAIN,

Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Sommaire. — La bromo-antipyrine cristallise dans le système rhomboédrique. Les dimensions de la maille sont :

$$\begin{array}{l} a=c=15,70 \text{ \AA} \\ \alpha = 152^{\circ}45' \end{array} \quad \left(\begin{array}{l} \text{Maille multiple} \\ \text{hexagonale} \end{array} \right) \quad \left\{ \begin{array}{l} a=26,81 \text{ \AA} \\ c=7,90 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

La maille rhomboédrique contient 6 molécules. Le groupe de symétrie est $R \bar{3}$ (hémiedrie centrée).

La structure a été déterminée avec une bonne précision ($R = 0,06$) sur la projection $(111)_{rh}$ ($(001)_{hex}$) ; avec une précision moyenne ($R = 0,158$) sur la projection $(\bar{1}\bar{1}2)_{rh}$ ($(010)_{hex}$).

Les procédés classiques de détermination de la « structure de départ » s'étant révélés peu efficaces, il a été fait usage de méthodes particulières.

La molécule de bromo-antipyrine est formée d'un cycle pyrazolique et d'un cycle benzénique non coplanaires. Les forces de liaison intramoléculaires ont été précisées ; les liaisons intermoléculaires montrent une association des molécules par couples.

INTRODUCTION. HISTORIQUE

Parmi les molécules organiques de synthèse, l'antipyrine est l'une des plus anciennement connues : en 1884, Knorr enrichissait le modeste arsenal thérapeutique de son époque d'une substance dont l'étude pharmacologique devait révéler les propriétés analgésiques antipyrétiques en même temps que la faible toxicité.

Si la vogue thérapeutique de cette molécule s'est partiellement éclipsée au cours de ces cinquante dernières années au profit de substances biologiques ou synthétiques d'activité plus grande, le problème de sa structure reste toujours d'actualité.

La constitution de l'antipyrine pose en effet plusieurs problèmes que les méthodes chimiques et spectroscopiques ont été impuissantes à résoudre totalement : signalons les travaux chimiques effectués par Thoms et Schnupp (1923), Kitamura (1938, 1939, 1940) et, plus près de nous, Duquenois (1946) ; les études spectroscopiques réalisées par Rosanow (1923), par Vallyashko (1941) et surtout par Taboury et Boureau (1945, a, b) et Launay (1955).

Des problèmes qui restent à résoudre, l'un,

d'ordre purement chimique, se rapporte aux liaisons intramoléculaires ; l'autre, d'ordre biochimique, se rapporte au champ des forces extramoléculaires, qui ne sont pas sans relation avec les propriétés pharmacodynamiques de l'antipyrine.

Le problème qui se pose au chimiste est celui du couplage de deux cycles aromatiques : l'un benzénique, l'autre pyrazolique ; il n'existe aucune raison pour que les deux cycles soient parallèles et, par conséquent, coplanaires ; il est donc toujours possible de les désorienter l'un par rapport à l'autre ; ce n'est qu'une question d'effet stérique.

En première approximation, le chimiste doit penser au parallélisme (Launay, 1955), l'hétérocycle pyrazolique étant un noyau à caractère aromatique très marqué puisque l'ion permanganate ne l'oxyde pas et qu'il peut être nitré et sulfoné.

De telles propriétés s'expliquent par l'existence de trois doublets électroniques qui sont de classe π et évoluent en dehors du plan de l'hétérocycle.

Deux de ces doublets sont des doublets non partagés à l'azote. Une telle constitution entraîne

pour les atomes du cycle un état d'hybridation trigonal prépondérant, c'est-à-dire pour chacun : trois liaisons σ coplanaires et à 120° et un doublet π évoluant perpendiculairement à ce plan. La nature pentagonale de ce cycle entraîne, bien entendu, quelques contraintes angulaires, ce qui resserre les angles.

Toutefois, les présomptions d'une disposition non coplanaire, laissant penser à un effet stérique, doivent être retenues ; il est en effet probable que le groupe méthyle à l'azote ne puisse trouver de place dans une disposition plane, un de ses hydrogènes étant susceptible de heurter l'hydrogène en ortho du cycle benzénique ; ceci n'est probablement pas sans retentissement sur la molécule : l'effet de résonance entre les deux cycles risque de se trouver alors diminué.

Le second problème, d'intérêt biochimique, est celui du mode d'association des diverses molécules.

Les théories chimiques permettent d'élaborer plusieurs hypothèses cohérentes sans qu'il soit possible de trancher en faveur de l'une d'entre elles.

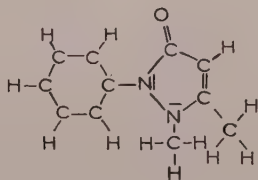


FIG. 1. — Antipyrine (schéma plan).

La résolution de ce problème est d'importance car : outre l'intérêt chimique qu'il présente, puisqu'il doit permettre d'éclairer le mode des liaisons extramoléculaires entre molécules aromatiques possédant un groupe carbonyle, il peut contribuer à préciser ce qui, structuralement dans la molécule d'antipyrine et dans celle de composés voisins, sert de support aux propriétés pharmacodynamiques.

Nos recherches en vue de préciser les coordonnées atomiques de la molécule dans le cristal d'antipyrine sont actuellement à l'étude.

— Dans ce premier travail, nous nous sommes proposé de déterminer la structure de composés à atomes lourds (bromo- et iodo-antipyrine) dont la détermination est, à priori, moins difficile. Ce travail ne nous permettra pas de résoudre la question du couplage des molécules, mais nous apporte des résultats intéressants sur la structure de la molécule organique.

Constitution chimique de la bromo- et de l'iodo-antipyrine.

La constitution chimique de l'iodo-antipyrine a été étudiée par Bougault (1919) ; des considérations relatives aux modes de préparation du produit et à ses propriétés analytiques l'ont conduit à placer l'iode sur le noyau pyrazolique en position 4 et à proposer deux formules, l'une se rattachant au schéma de Knorr (1887) l'autre au schéma de Michaelis (1902).

Par analogie, nous pouvons admettre une formule chimique plane analogue pour la bromo-antipyrine. (Fig. 2).

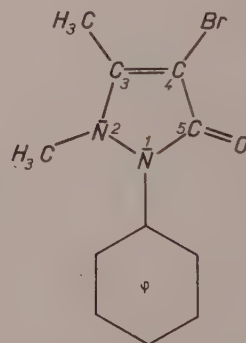


FIG. 2. — Formule de la bromo-antipyrine.

PREMIÈRE PARTIE.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE I-I

PRÉPARATION DE LA BROMO-4
ET DE L'IDO-4-ANTIPYRINE
OBTENTION DES CRISTAUX

L'ido-4-antipyrine, préparée par Dittmar (1885) par action du chlorure d'iode sur l'antipyrine, a été également obtenue par Bougault (1898) comme produit unique au cours du dosage iodométrique de l'antipyrine : soit par action de l'iode sur l'antipyrine en milieu alcoolique et en présence de chlorure mercurique, soit en solution aqueuse bicarbonatée par action d'un excès d'iode sur l'antipyrine (1917).

Nous avons préparé les bromo et ido-antipyrine selon un procédé s'inspirant de celui de Bougault :

IDO-ANTIPYRINE		BROMO-ANTIPYRINE	
Antipyrine. ...	18 g	Antipyrine. ...	18 g
Acétate de sodium.	50 g	Acétate de sodium.	50 g
Brome.	16 g	Iode.	25 g
Bromure de sodium.	12 g	Iodure de sodium.	15 g

On porte à l'ébullition la solution aqueuse d'antipyrine et d'acétate de sodium ; on ajoute peu à peu la solution concentrée d'iode-iodure ou de brome-bromure en réalisant une agitation énergique. Par refroidissement, l'ido ou la bromo-antipyrine cristallise. On purifie par cristallisations successives dans l'eau chaude, puis dans l'alcool.

Les cristaux obtenus sont incolores, de forme prismatique hexagonale, et possèdent les caractéristiques suivantes :

	IDO- ANTIPYRINE	BROMO- ANTIPYRINE
Point de fusion (au bloc de KOFFLER) .	166°	116°
Densité expérimentale	1,78	1,59

Les formes cristallines ont été décrites par Groth (1919). D'après les mesures goniométriques,

Groth classait ces cristaux dans le système « ditrigonal scalénoédrique » ; nous avons démontré, par les extinctions systématiques des taches de diffraction, qu'il s'agit d'une hémiedrie centrée.

Les cristaux de bromo et d'ido-antipyrine présentent une cassure nette normalement à l'axe ternaire, mais pas de véritable clivage. Les cristaux que nous avons étudiés aux rayons X sont de petits prismes hexagonaux réguliers, de diamètre 0,15 mm et de 5 mm de long.

CHAPITRE I-II

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

I. — APPAREILLAGE UTILISÉ.

a) Chambre de Bragg.

Pour déterminer les paramètres de la maille de la bromo-antipyrine, nous avons utilisé un cristal tournant autour de l'axe A_3 d'allongement dans une chambre de Bragg. Les clichés de diffraction ont été obtenus avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre (1,541 Å).

b) Rétigraphe.

(Gay, R. et Clastre, J., 1953).

Le principe du rétigraphe a été donné par de Jong.

Cet appareil, qui permet de photographier directement plan par plan le réseau réciproque, présente le grand avantage de fournir des taches de diffraction de forme identique, qu'il est facile de comparer avec une bonne précision à une série de taches étalons ayant la même forme.

Par un dispositif spécial, dit « intégrant », l'appareil permet d'obtenir des taches parfaites homogènes.

Les rétigrammes ont été obtenus avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, par rotation autour de la rangée $[001]$; ils correspondent donc aux plans polaires :

de $((001))_{0\text{ hex}}$ portant les taches hko
à $((001))_{7\text{ hex}}$ — — — $kh7$

Nous avons employé les notations hexagonales, plus commodes à utiliser que les notations rhomboédriques.

Les formules de conversion sont les suivantes :

$$\left. \begin{aligned} x_{rh} &= (-y + z)_{hex} \\ y_{rh} &= (x + z)_{hex} \\ z_{rh} &= (-x + y + z)_{hex} \end{aligned} \right\} \text{ pour les coordonnées}$$

$$\left. \begin{aligned} h_{rh} &= \left(\frac{h-k+l}{3} - h \right)_{hex} \\ k_{rh} &= \left(\frac{h-k+l}{3} \right)_{hex} \\ l_{rh} &= \left(\frac{h-k+l}{3} + k \right)_{hex} \end{aligned} \right\} \text{ pour les plans réticulaires}$$

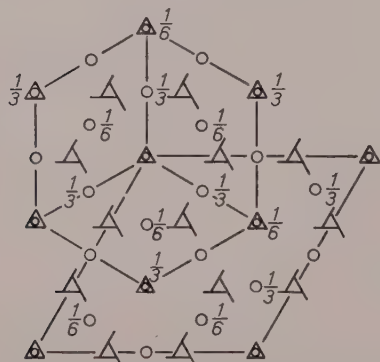


FIG. 3. — Maille rhomboédrique et maille hexagonale multiple de l'ido et de la bromo-antipyrine.

CHAPITRE I-III

DÉTERMINATION DES FACTEURS DE STRUCTURE OBSERVÉS

a) Dépouillement des rétigrammes.

Les intensités des taches de diffraction obtenues sur les rétigrammes ont été mesurées par comparaison visuelle avec une échelle d'intensité établie à l'avance.

Pour faciliter les comparaisons, on utilise une échelle d'intensité composée de taches dont la forme est identique à celle des taches expérimentales.

Chaque tache est caractérisée par un « degré » de noircissement d du film ; il faut en déduire la valeur de l'intensité mesurée I .

Nous avons utilisé une échelle de raison 1,3, l'intensité I de la tache est liée au degré d par la relation :

$$I = 1,3^d \text{ soit } \log I = d \log 1,3$$

L'échelle comporte 24 degrés ; la comparaison visuelle est facile entre les degrés 5 et 18.

Sur un même rétigramme, quelques taches seulement possèdent un degré de noircissement convenable permettant de les comparer à l'échelle ; les autres sont surexposées ou sous-exposées et ne peuvent être mesurées avec pré-

TABLEAU I. — Données cristallographiques préliminaires.

	IODO-ANTIPYRINE		BROMO-ANTIPYRINE	
	maille hexagonale	maille rhomboédrique	maille hexagonale	maille rhomboédrique
a) Dimensions de la maille	$a_{hex} = 27,1 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c_{hex} = 7,98 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$ $\frac{c}{a} = 0,294 \text{ (1)}$	$a_{rh} = 15,87 \text{ \AA}$ $\alpha_{rh} = 152^\circ 45$	$a_{hex} = 26,81 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$ $c_{hex} = 7,90 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA}$ $\frac{c}{a} = 0,295 \text{ (1)}$	$a_{rh} = 15,70 \text{ \AA}$ $\alpha_{rh} = 152^\circ 45$
b) Nombre de molécules par maille	$z = 18$ d mesurée = 1,78 d calculée = 1,81	$z = 6$	$z = 18$ d mesurée = 1,59 d calculée = 1,61	$z = 6$
c) Groupe de symétrie		groupe hémiedre $R \bar{3}-C_3^2 i$ (Fig. 3)		groupe hémiedre $R \bar{3}-C_3^2 i$ (Fig. 3)

(1) Groth donne pour l'ido-antipyrine un rapport $\frac{c}{a} = 0,294$ et pour la bromo-antipyrine un rapport $\frac{c}{a} = 0,295$.

cision : pour en réaliser l'estimation précise, il faut amener l'intensité de ces taches dans la zone de comparaison.

Dans ce but, nous avons préparé des clichés avec des temps de pose différents : 1 h, 3 h, 9 h, 27 h et 81 h.

— Sur les clichés à long temps de pose, on mesure les taches faibles, les autres étant sur-exposées.

— Sur les clichés à temps de pose court, on mesure les taches intenses, les autres étant peu visibles.

Puisque la symétrie du plan $((001))_{0\text{ h.e.s.}}$ est d'ordre 6, les taches hko peuvent être mesurées 6 fois sur le même diagramme. La symétrie des autres plans étant ternaire, les taches hkl sont mesurées 3 fois.

Les intensités des taches sont donc données par la moyenne de 6 ou de 3 mesures.

De plus, on peut, en général, mesurer l'inten-

sité d'une même tache sur 2 ou 3 films successifs (correspondants à des temps de pose différents). Certaines taches ont donc été mesurées 18 fois.

b) Correction des intensités mesurées par le facteur de Lorentz, polarisation 1/LP.

Les intensités réelles $[F_{hkl}]^2$ (non corrigées de l'extinction secondaire) résultent du produit des intensités mesurées I par le facteur de Lorentz-polarisation.

Ce facteur dépend uniquement de l'incidence sous laquelle une tache hkl aborde la sphère de réflexion dans l'espace réciproque.

Pour déterminer ce facteur, nous avons utilisé l'abaque établi par R. Gay (1954), abaque donnant directement les valeurs de I/LP en fonction de la distance de la tache au centre du rétiogramme.

DEUXIÈME PARTIE

PRINCIPES GÉNÉRAUX DES MÉTHODES UTILISÉES POUR LA DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE DE L'IDO ET DE LA BROMO-ANTIPYRINE

Introduction.

La molécule de bromo-antipyrine peut être considérée comme formée de deux masses électroniques d'importance analogue : l'atome lourd et la molécule organique proprement dite, constituée d'atomes de carbone, d'azote et d'oxygène. On peut donc considérer que la fonction de densité électronique $f(x y z)$ se décompose en deux : $f_H(x y z)$ relative à l'halogène et $f_A(x y z)$ relative à l'antipyrine.

$$f(x y z) = f_H(x y z) + f_A(x y z)$$

C'est pourquoi, au cours de cette étude, nous nous sommes proposé de déterminer, d'une part la position de l'atome d'halogène dans la maille et, d'autre part, la forme, les dimensions approximatives de la molécule et son orientation dans l'espace cristallin, au moyen de la fonction de Patterson de la structure.

— Afin de faciliter cette étude, nous avons travaillé parallèlement sur la bromo et sur l'ido-antipyrine qui sont isomorphes.

La structure de l'ido-antipyrine et de la bromo-antipyrine présente en effet un certain nombre de difficultés particulières dont nous pouvons dès maintenant schématiser les grandes lignes :

1. — La contribution de l'atome lourd (même dans le cas de l'ido-antipyrine) n'est pas assez importante pour fixer avec certitude le signe d'un nombre suffisant de facteurs de structure : (34 électrons pour Br, 53 pour l'ido contre 88 électrons pour la molécule).

2. — Les masses électroniques de l'ido et du brome sont trop différentes pour que les signes des facteurs de structure puissent se conserver en passant de l'ido à la bromo-antipyrine.

3. — Bien qu'elles soient isomorphes, les deux structures de l'ido et de la bromo-antipyrine ne sont pas exactement superposables. Les renseignements acquis sur l'une ne peuvent être reportés sur l'autre avec une parfaite superposition.

— Avant d'envisager les solutions particulières que nous avons données aux divers problèmes posés par la structure de l'ido et de la bromo-antipyrine, il n'est pas inutile de rappeler

le principe des méthodes qui nous ont permis :

a) d'obtenir par un travail « d'approche » un schéma moléculaire suffisamment précis pour nous servir de structure de départ ;

b) d'affiner cette structure de départ par déplacement des atomes et détermination de l'agitation thermique propre à chaque atome, de façon à rapprocher au maximum les valeurs des facteurs de structure calculés de celles des facteurs de structure observés.

CHAPITRE II-I

CORRECTION DES FACTEURS DE STRUCTURE

1. Corrections portant sur les facteurs de structure calculés.

a) Correction de diffusion atomique :

Le groupe spatial de la bromo-antipyrine donne la formule générale :

$$A = 6 [\cos 2\pi(hx + ky) + \cos 2\pi(kx - (h+k)y) + \cos 2\pi(hy - (h+k)x)]$$

Tous les atomes étant en position générale, il suffit d'effectuer le produit des expressions « A » de chaque atome indépendant, par le facteur de structure de l'atome f , pour obtenir la contribution de cet atome au facteur de structure d'une tache hko .

Les valeurs des facteurs atomiques f sont fonction de la distance de la tache hko à l'origine ooo .

Nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique f_i , donnés par les tables internationales pour les atomes d'iode avec 53 électrons et de brome avec 35 électrons ; de carbone avec 6 électrons, d'azote avec 7 électrons, d'oxygène avec 8 électrons.

b) Correction d'agitation thermique :

Dans une structure, les atomes ne sont pas immobiles ; chaque atome possède une agitation thermique qui lui est propre et son facteur de diffusion f se trouve modifié dans le rapport :

$$\exp \left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right].$$

B représente, pour un atome donné, le facteur thermique (facteur de Debye et Waller) ou coefficient d'agitation thermique.

La contribution de l'atome à un facteur de structure est donc :

$$F' = F \cdot \exp \left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right]$$

où F représente la contribution de l'atome immobile.

Une première approximation consiste à considérer que tous les atomes sont également agités, quelle que soit leur masse atomique : on affecte tous les atomes de la structure d'un facteur thermique moyen.

B étant le même pour tous les atomes, on peut écrire pour la structure :

$$F'_{calc}(hko) = F_{calc}(hko) \exp \left[-B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right].$$

α. Détermination du coefficient B.

Pour déterminer la valeur de B, on trace la courbe :

$$\log \frac{F'_{obs}(hko)}{F'_{calc}(hko)} = \varphi \left[\left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (1).$$

L'allure générale du graphique obtenu devant être une droite de pente :

$$\varphi = -B \log e$$

$$\log \frac{F'_{obs}(hko)}{F'_{calc}(hko)} = -\log \exp \left[B \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right].$$

En réalité, les points figuratifs ne sont pas exactement alignés puisque sur le F_{obs} interviennent des erreurs d'ordre expérimental, tandis que les valeurs de F_{calc} sont entachées d'erreurs dues au fait que les positions atomiques ne sont qu'approximativement exactes. On prend une droite moyenne qui, dans l'exemple choisi (bromo-antipyrine), conduit à adopter une valeur $B_{moyen} = 2,5$.

β. Détermination du facteur thermique.

La précédente détermination nous permet de tracer la gaussienne :

$$y = \exp \left[-B \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 \right].$$

(1) Il est plus logique d'employer $\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ et non $\frac{\sin \theta}{\lambda}$; en effet : $\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = N_{hko} = \frac{1}{d_{hko}}$.

Le produit du facteur calculé $F_{calc}(hko)$ par la valeur correspondante du facteur thermique moyen γ , donne la valeur du facteur de structure corrigé F'_{calc} .

2. Détermination de F (000) en valeur absolue.

Ajustement des F_{obs} et F_{calc} .

La comparaison des F_{obs} et F_{calc} n'est possible que si leurs valeurs sont exprimées à la même échelle. Or, les valeurs F_{obs} sont mesurées à une échelle arbitraire ; on les ramène à l'échelle des F_{calc} en deux étapes :

a) *Ajustement approximatif des valeurs des F_{obs} aux valeurs des F_{calc} .*

Dès que l'on a obtenu une structure approximative, cet ajustement peut être réalisé par identification des sommes $\sum |F_{obs}|$ et $\sum |F_{calc}|$.

Nous avons préféré cette méthode à la méthode statistique de Wilson (1949) qui est moins précise, mais qui peut être employée, il est vrai, avant d'avoir obtenu une structure approchée.

b) *Ajustement des valeurs des F_{obs} aux valeurs des F_{calc} .*

L'ajustement « grossier » réalisé précédemment sera précisé peu à peu lorsque nous utiliserons les fonctions-différence.

— En effet, si l'échelle des $F_{obs}(hkl)$ est plus petite que celle des $F_{calc}(hkl)$, tous les atomes apparaîtront avec un excédent de densité (en noir sur la plaque photographique obtenue au photosommateur).

— Si, au contraire, les valeurs de $F_{obs}(hkl)$ sont trop élevées, les atomes apparaîtront avec un défaut de densité (en blanc sur la plaque photographique).

— Les échelles se trouvent ajustées lorsque la photographie obtenue présente des atomes dont les centres sont tous gris (équivalence des atomes « observés » et des atomes « calculés »).

CHAPITRE II-II

AMÉLIORATION DE LA STRUCTURE

A. — AMÉLIORATION DES POSITIONS ATOMIQUES.

Pour donner aux atomes les positions exactes qu'ils occupent dans la structure expérimentale,

nous avons utilisé parallèlement deux méthodes : méthode de comparaison des structures observées et calculées, méthode des fonctions-différence.

Nous exposerons le principe de ces méthodes avant de dégager les avantages que nous avons tirés de chacune d'elles.

1. Méthode de comparaison photographique des structures observées et calculées.

Cette méthode consiste à obtenir, au moyen de l'appareil de V. Eller, les cartes de Fourier-Bragg réalisées, l'une à partir des facteurs de structure observés, l'autre à partir des facteurs de structure calculés, chaque facteur de structure étant affecté des mêmes signes (signe des facteurs calculés).

On repère les différences des positions atomiques existant entre les deux cartes, soit directement par « pointage » et mesure des coordonnées des atomes, soit au moyen d'un système de quadrillage imprimé sur les plaques.

2. Méthode des fonctions-différence de Cochran (1951).

La méthode des fonctions-différence renseigne sur les défauts de position des atomes, en étudiant la transformée de Fourier des différences algébriques entre les facteurs de structure observés $F_{obs}(hko)$ et calculés $F_{calc}(hko)$, affectés des mêmes signes (signe des facteurs calculés).

3. Avantages de chaque méthode.

Méthode de comparaison :

Cette méthode rend de précieux services pour repérer les différences existant entre les positions atomiques observées et calculées lorsque, sur la projection considérée, les atomes se superposent partiellement ; dans le cas de la bromo-antipyrine, la méthode nous a permis de préciser les coordonnées des atomes du cycle pyrazolique et de ses groupes fonctionnels.

Lorsque les atomes apparaissent isolés les uns des autres sur la projection, la méthode est peu précise, car le repérage des positions des atomes devient difficile.

Méthode des fonctions-différence :

Contrairement à la précédente, la méthode des fonctions-différence est des plus efficaces pour

améliorer la position des atomes isolés sur la projection d'une structure.

Elle nous a permis de fixer avec précision les coordonnées des atomes du groupe phényl.

B. — RECHERCHE DES FACTEURS THERMIQUES PROPRES A CHAQUE ATOME.

La méthode des fonctions-différence permet d'ajuster à sa valeur réelle l'agitation thermique de chacun des atomes.

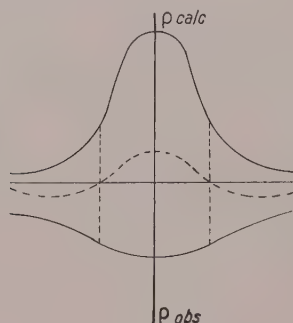


FIG. 4 a. — Fonction-différence, atome calculé, insuffisamment agité.

En effet, la densité électronique d'un atome dépend de son agitation thermique.

Le maximum de la densité est d'autant plus faible et plus étalé que l'atome est plus agité.

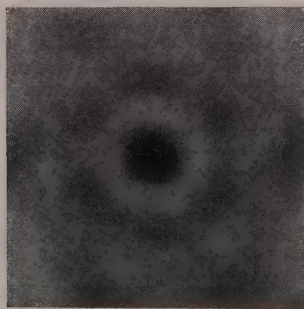


FIG. 4 b. — Agitation isotrope.

La position de l'atome étant supposée exacte, si l'agitation thermique moyenne donnée à l'atome est trop faible par rapport à la réalité, la courbe des densités observées $\rho_{obs}(xyo)$ est plus étalée que celle des densités calculées $\rho_{calc}(xyo)$.

Sur la fonction-différence, l'atome apparaîtra en noir, entouré d'un anneau blanc (fig. 4 a-b). Au contraire, si l'atome calculé est trop agité, l'atome apparaîtra en blanc entouré de noir (fig. 4 c).

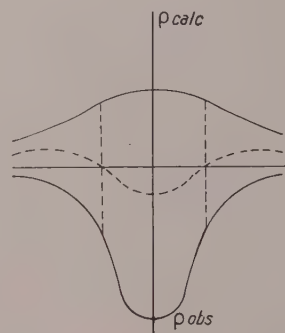


FIG. 4 c. — Fonction-différence, atome calculé, trop agité.

De même, il est possible de déterminer l'anisotropie de l'agitation thermique d'un atome (fig. 4 d).



FIG. 4 d. — Agitation anisotrope.

C. — FACTEUR DE RELIABILITÉ.

On a une idée de la précision de la structure en calculant le facteur de reliabilité défini par :

$$R = \frac{\sum [(F_{obs}) - (F_{calc})]}{\sum [(F_{obs})]}$$

Il correspond à une valeur moyenne de l'erreur relative sur l'ensemble des amplitudes.

— Tant que la totalité des signes des taches n'est pas déterminée, le facteur de reliabilité ne correspond qu'à une valeur approximative de l'erreur relative qu'il reste à corriger. La structure est d'autant meilleure que la valeur de R

est plus petite, mais une faible amélioration du R ne correspond pas encore à ce stade à une amélioration certaine de la structure.

— Lorsque les signes des taches sont tous déterminés (sauf peut-être pour les très faibles taches), $R = \frac{\sum [(F_{obs}) - (F_{calc})]}{\sum [(F_{obs})]}$ correspond réellement à une valeur moyenne de l'erreur relative sur la structure : la valeur de R étant suffisamment petite, une très faible amélioration de la valeur correspond à une amélioration de la structure.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA PROJECTION DE LA STRUCTURE SUR LE PLAN (001)_{hex} NORMAL A L'AXE TERNAIRE ET SUR LE PLAN (010)_{hex}

Introduction.

Malgré les difficultés inhérentes à la molécule de la bromo-antipyrine et signalées plus haut, le travail d'approche pour la détermination de cette structure a été considérablement facilité par l'établissement préalable de la structure de l'iodo-antipyrine.

C'est pourquoi nous adopterons, pour notre exposé, un plan chronologique inspiré de la méthode de travail que nous avons suivie.

Quatre chapitres seront successivement consacrés à :

1° La détermination approchée de la projection (001)_{hex} de la structure de l'iodo-antipyrine.

2° La détermination approchée de la projection (001)_{hex} de la structure de la bromo-antipyrine.

3° L'affinement de la structure de la bromo-antipyrine.

4° La détermination de la projection (010)_{hex} de la structure de la bromo-antipyrine.

CHAPITRE III-I

DÉTERMINATION APPROCHÉE DE LA PROJECTION DE LA STRUCTURE DE L'IDO-ANTIPYRINE SUR LE PLAN (001)_{hex}

A. — PREMIÈRE ÉTAPE DANS LA DÉTERMINATION APPROCHÉE DE LA STRUCTURE.

1. Détermination approximative de la position de l'atome d'iode.

Les coordonnées approximatives de l'atome d'iode ont été fixées par la méthode des superpositions.

D. — CALCULS.

Les synthèses bidimensionnelles de Fourier ont été calculées optiquement à l'aide d'un appareil construit sur le principe du photosommateur de V. Eller (1951), appareil d'une excellente précision, fournissant un résultat photographique très suggestif et qui remplace les machines à calculer électroniques et les cartes de densité en courbes de niveau.

Les calculs des facteurs de structure ont été calculés sur une machine électrique « Monroe ».

a) *Méthode des superpositions* (Clastre, J. et Gay, R., 1950).

Cette méthode consiste à superposer une fois à elle-même une distribution de Patterson (*uvw*) (1) : on amène par translation un pic de l'une en coïncidence avec l'origine de l'autre.

La nouvelle distribution réduite, obtenue par coïncidence des pics communs aux deux distributions superposées, contient la distribution atomique cherchée ainsi que quelques pics parasites qui peuvent être éliminés par une nouvelle superposition.

Trois superpositions suffisent en général pour éliminer avec certitude tous les atomes parasites ; il ne reste plus que les positions de l'atome lourd.

b) *Application à l'iodo-4-antipyrine.*

Nous nous sommes proposé de déterminer $\rho_1(xy_0)$, projection de l'iode sur le plan normal de l'axe ternaire, au moyen de la fonction de Patterson à deux dimensions :

$$P(xy_0) = \sum_h \sum_k |F_{hko}|^2 \cos 2\pi (hx + ky)$$

Rappelons que, pour raisons de commodité, nous avons employé les notations hexagonales *hkl*.

Cette fonction nous a permis de fixer approximativement les positions des atomes lourds dans la projection de la maille de la structure.

La figure 5 représente la fonction de Patterson de l'iodo-antipyrine.

(1) Fonction de Patterson ponctualisée.

Les maxima observés sur ce cliché correspondent non à des pics isolés, mais à des amas de pics.

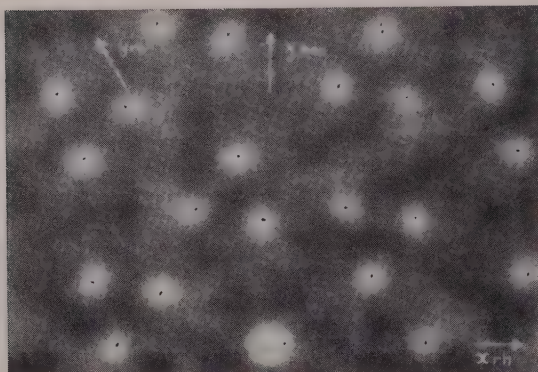


FIG. 5. — Fonction de Patterson de l'iodo-antipyrine.
Projection sur le plan $(001)_{hex}$.

Dans le cas de l'iodo-antipyrine, les amas de pics correspondant à l'halogène sont beaucoup plus individualisés que dans le cas de la bromo-antipyrine. L'étude de la fonction de Patterson de l'iode de l'iodo-antipyrine, par la méthode des superpositions, permet de placer l'atome lourd sans difficulté et de lui fixer les coordonnées provisoires (fig. 6) :

$$x = 0,230$$

$$y = 0,280.$$

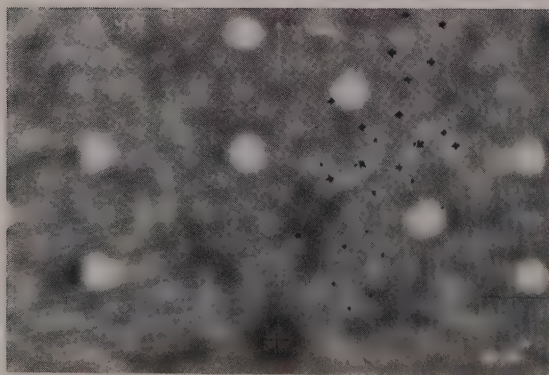


FIG. 6. — Iodo-antipyrine. Structure réalisée à partir de 58 facteurs observés de signe certain (facteur thermique fictif : $B = 2,5$).

● et × positions définitives des atomes.

2. Détermination approximative des positions des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène de la molécule d'antipyrine.

a) *Premier essai : utilisation de la fonction $f(x,y)$:*

La fonction $P(x,y)$ ne permet pas de déterminer les positions $f_a(x,y)$ des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène, trop légers par rapport à l'iode.

La règle de Beevers et Robertson (1950) se montre ici inefficace : il est impossible d'analyser l'amas confus et faible des pseudo-atomes au voisinage de l'origine, et par conséquent d'en déduire la position de la molécule organique par rapport à l'atome lourd.

Nous avons utilisé la méthode classique dite de l'« atome lourd » ; elle consiste à attribuer à chaque $F_{obs}(hko)$ le signe de la contribution de l'iode à cette tache de diffraction et à effectuer :

$$f(x,y) = \sum_h \sum_k |S_I F(hko)| \cos 2\pi(hx + ky) \quad (\text{fig. 6}).$$

Les résultats obtenus n'ont guère été satisfaisants ; en effet :

α) La contribution des 14 atomes légers est loin d'être négligeable et modifie un trop grand nombre de signes. On est conduit à n'utiliser que les taches remplissant les conditions déterminées d'après la règle de sécurité suivante :

$F_I(hko)$ étant la contribution de l'iode à $F(hko)$, $F_I(hko)$ donnera son signe à $F(hko)$, si $|F_I(hko)|$ et $|F(hko)|$ sont toutes les deux supérieures à $k f_i$ ou du même ordre de grandeur que $k f_i$.

f_i est le maximum que peut atteindre la contribution des atomes légers ; k est un coefficient qui se rapproche de \sqrt{n} d'autant plus que h, k est plus élevé (Wilson, 1942) ; n est le nombre d'atomes légers.

Dans le cas de l'iodo-antipyrine, un tel choix limite à 58 le nombre de facteurs F_{obs} utilisables pour un total de 113 taches observées.

Ces 58 facteurs de structure sont naturellement compris dans une sphère réciproque dont le rayon est d'environ les $2/3$ de la sphère totale de résolution ($R = 2/\lambda$).

Pour ne pas introduire d'erreurs dues à la limitation brutale de cette sphère, nous avons employé un « facteur thermique fictif » : $B = 2,5$ (fig. 6).

Mais, ces 58 facteurs sont loin de représenter

tous ceux qui sont compris dans cette petite sphère ; il reste des « trous », c'est-à-dire des facteurs dont le signe est encore indéterminé.

L'existence de tels « trous » dans le réseau réciproque provoque l'apparition dans la structure d'un grand nombre de pics parasites dont l'intensité s'apparente à celle des pics réels.

La figure 7 représente la structure calculée de l'iode, obtenue dans les mêmes conditions que la figure 6 (avec les 58 contributions $F_I(hko)$).

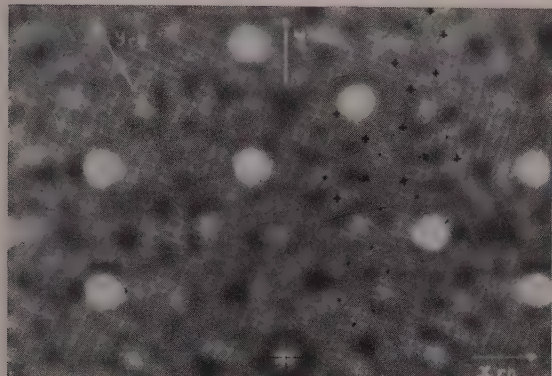


FIG. 7. — Structure de l'iode réalisée avec les 58 contributions correspondant à l'iode.

● et × positions définitives des atomes.

L'examen de ces deux figures montre que certains pics parasites observés sur la structure calculée de l'iode correspondent à des pics existant sur la structure de l'iodo-antipyrine.

β) La position de l'iode n'est pas connue avec suffisamment de précision pour qu'il soit possible de déterminer avec certitude la valeur des signes de certains facteurs correspondant à des taches lointaines.

En résumé, sur la fonction $f(xyo)$, les atomes lourds sont nettement individualisés, mais la molécule organique n'apparaît pas.

b) *Deuxième essai : utilisation de la fonction $r(xyo)$:*

Nous verrons plus loin (p. 47) que la méthode de « remplacement isomorphe » ne nous a pas donné de résultat. Il se pose donc, au sujet de cette structure, un problème dont la résolution a été abordée récemment par d'autres chercheurs (Woolfson, 1956 ; Crick et Magdoff, 1956).

Pour notre part, nous l'avons résolu par une méthode nouvelle : la fonction $r(xyo)$. Cette méthode nous a permis de situer la molécule

organique par rapport aux atomes lourds et de fixer approximativement les positions atomiques des cycles pyrazoliques et benzéniques de l'antipyrine.

α) Les fonctions $r(xyz) = \text{T.F.} \left[\sum_h F(h)^2 \right]$

$$r_1(xyz) = \text{T.F.} \left[\sum_h S(h) |F(h)|^2 \right]$$

Nous avons montré (Clastre, Gay, Housty, Romain, 1956) que la fonction $r = \text{TF} [(F)^2]$ est avantageuse dans le cas d'une structure à atomes lourds, lorsque la molécule est assez complexe et à condition que la densité électronique de l'atome lourd soit assez importante.

Nous avons également montré que la fonction : $r_1 = \text{TF} [S_{\text{calc}} |F|^2]$ donnait des résultats identiques et souvent meilleurs (affinement des pics).

Cette fonction peut être employée même lorsqu'on ne connaît pas tous les signes S_{calc} des facteurs de structure, mais seulement les plus importants qui correspondent précisément aux facteurs dont le signe est imposé par la contribution de l'atome lourd.

Pour reconnaître ces derniers facteurs, il est nécessaire de se fixer une « règle de sécurité » avec une « marge » suffisamment large. Cette règle a été donnée page 44.

β) *Application à l'iodo-4-antipyrine :* Nous avons calculé, dans le cas de l'iodo-antipyrine, la fonction :

$$r_1(xyo) = \sum_h \sum_k S_I(hko) |F(hko)|^2 \cos 2\pi(hx + ky)$$

$S_I(hko)$ représente le signe de la contribution de l'iode à la tache F_{hko} . Cette fonction (fig. 8) est étroitement apparentée à la structure : les atomes lourds y sont figurés par des amas circulaires très denses, les molécules organiques par

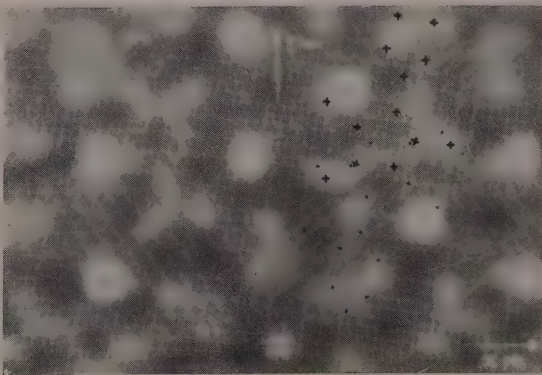


FIG. 8. — Iodo-antipyrine. Fonction $r(xyo)$.

des amas diffus allongés : les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène ne sont d'ailleurs pas discernables.

Remarque : A l'image de cette structure diffuse se trouve superposée celle des pics importants de la fonction de Patterson de l'atome lourd, la contribution des facteurs positifs étant prépondérante.

En soustrayant la contribution des atomes lourds :

$$f_I(xyo) = \sum_h \sum_k S_I(hko) F_I(hko)^{(1)} \cos 2\pi (hx + ky),$$

on atténue les amas qui représentent les atomes lourds et on accroît fortement le contraste sur les amas moléculaires.

La fonction $r(xyo) - f_I(xyo)$ nous a permis de situer la molécule par rapport aux atomes lourds et de préciser la position des atomes du cycle pyrazolique, ce groupe atomique apparaissant avec plus de netteté que le groupe phényle.

B. — DEUXIÈME ÉTAPE DANS LA DÉTERMINATION APPROCHÉE DE LA STRUCTURE.

1. Amélioration de la position de l'atome d'iode.

La méthode précédente nous a permis d'introduire dans le calcul des facteurs de structure la contribution d'une masse électronique correspondant grossièrement à celle de la molécule.

Nous avons pu ainsi, non seulement confirmer l'exactitude de 55 signes sur les 58 utilisés précédemment, mais également en préciser 11 nouveaux (69 taches pour 113). Il faut noter que les 11 signes déterminés par ce calcul sont ceux des taches pour lesquelles la contribution de la molécule organique est prépondérante.

Nous avons calculé la fonction $f(xyo) - f_I(xyo)$. Cette fonction nous a permis de préciser :

a) La position de l'atome d'iode :

Solution initiale : $x = 0,227$; $y = 0,275$

Solution finale : $x = 0,225$; $y = 0,275$

(1) Relation dans laquelle $F_I(hko)$ représente l'amplitude des taches de diffraction calculée comme s'il n'existait dans la structure que les atomes lourds dans les positions déterminées précédemment.

b) L'agitation thermique de l'iode : L'agitation thermique fictive fixée initialement à $B = 2,5$ a été conservée isotrope, mais ramenée progressivement à la valeur 1,5.

2. Amélioration des positions atomiques de la molécule d'antipyrine.

L'interprétation de la fonction $r(xyo)$ nous a apporté quelques précisions sur l'orientation générale de la molécule d'antipyrine et sur les positions des cycles benzénique et pyrazolique.

A partir de ces données, nous avons interprété systématiquement toute une série de fonctions $F_{obs} - F_{Icalc}$ (1), nous permettant d'améliorer une à une les positions des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote et ainsi d'introduire progressivement dans les fonctions observées un plus grand nombre de signes (soit 113) jusqu'à l'obtention d'un facteur de reliabilité $R = 0,206$ (fig. 9).

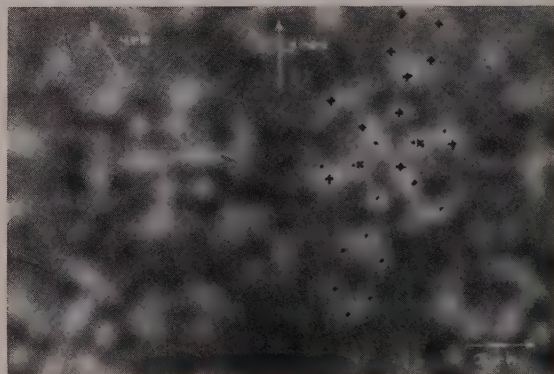


FIG. 9 a. — Iodo-antipyrine.
Projection $(001)_{hex}$, iode enlevé ; $R = 0,206$.

CHAPITRE III-II

DÉTERMINATION APPROCHÉE DE LA PROJECTION DE LA STRUCTURE DE LA BROMO-ANTIPYRINE SUR LE PLAN $(001)_{hex}$

Pour déterminer la structure approximative de la bromo-antipyrine, nous avons suivi une méthode calquée sur la précédente, en transposant les résultats partiels obtenus sur l'iodo-antipyrine.

(1) 14 essais.

1. — La fonction de Patterson du brome est moins nette que celle de l'iode ; toutefois, la détermination préalable des positions de l'iode permet de lever toute ambiguïté quant à celles du brome et d'adopter provisoirement pour l'atome de brome les mêmes coordonnées que pour l'iode :

$$x = 0,225$$

$$y = 0,275$$

2. — La méthode du remplacement isomorphe semblait s'imposer ; mais elle ne nous a pas donné de renseignements suffisants (58 signes seulement sont certains).

3. — En appliquant les mêmes règles de sécurité déjà employées dans le cas de l'iodo-antipyrine pour déterminer le signe des taches (p. 44), nous avons pu fixer avec une certaine certitude le signe de 56 taches sur les 126 observées non nulles ; ce nombre est insuffisant, car il nous a été impossible d'interpréter le cliché de la structure obtenue en appliquant aux valeurs de F_{obs} les signes ainsi déterminés.

Pour essayer de préciser un plus grand nombre de signes, nous avons directement utilisé les renseignements relatifs à la molécule organique obtenue dans le cas de l'iodo-antipyrine.

Ce nouvel essai n'a pas permis de fixer de nouveaux signes, mais il en a confirmé de nombreux, quelques-uns seulement sur les 56 utilisés (1) restant douteux.

4. — L'emploi de la fonction $r(xyo)$, qui s'était révélée efficace comme méthode de détermination de la structure « grossière » de l'iodo-antipyrine, ne nous a pas apporté de résultats dans le cas de la bromo-antipyrine.

Sur le cliché obtenu, il apparaît bien quelques amas diffus (beaucoup moins nets que ceux obtenus pour l'iodo-antipyrine) susceptibles de correspondre à des atomes appartenant à la molécule organique, il serait toutefois dangereux de les interpréter.

L'analogie avec la structure de l'iodo-antipyrine montre que les amas de densité les plus importants sont situés dans la région où se trouvent les 6 atomes du groupe phényle, tandis que l'on observe des amas de faible densité là où se situent les 16 atomes des deux groupes pyrazoliques superposés.

La fonction $r(xyo) - f_{Br}(xyo)$ n'apporte pas plus de résultats que la fonction précédente.

5. — Il semble que l'échec des méthodes pré-

cédentes dans le cas de la bromo-antipyrine soit dû au fait que l'atome de brome n'est pas suffisamment lourd pour imposer, avec certitude, son signe à un nombre suffisant de taches (brome : 35 électrons ; molécule organique : 88 électrons).

Les signes des taches sont de plus en plus incertains à mesure que l'on s'éloigne du centre du diagramme ; les « trous », c'est-à-dire les régions où les signes des facteurs de structure sont incertains, deviennent de plus en plus larges et nombreux vers la périphérie du réseau réciproque : ceci a pour conséquence de « brouiller » la structure déjà esquissée par les facteurs dont le signe est sûr.

a) Nous avons essayé de surmonter cette difficulté en utilisant un facteur thermique fictif ($B = 2$). On réduit ainsi le nombre et l'importance des « trous » : sur 85 taches observées non nulles, nous avons pu en utiliser 52. Ceci nous a permis de réaliser les fonctions F_{obs} et $F_{obs} - F_{brome}$.

Sur les structures obtenues, on voit apparaître la molécule organique à une place analogue à celle observée dans la structure de l'iodo-antipyrine.

Le pentagone du cycle pyrazolique se dessine avec une certaine netteté ; à la place de l'hexagone, on observe un amas de pics diffus mal individualisés.

b) Dans la fonction suivante, nous avons essayé de combler les « trous » du réseau réciproque [$F_{obs} - F_{brome}$] en utilisant les taches nulles ou faibles du réseau des F_{obs} : les facteurs F_{obs} nuls ou faibles pour lesquels la contribution du brome est forte ou moyenne sont ceux pour lesquels la contribution de la molécule organique est de signe opposé à celle du brome ; ceci revient à affecter aux valeurs [$F_{obs} - F_{brome}$] de ces taches le signe opposé à celui de F_{brome} .

Cette opération nous a permis d'introduire dans la fonction [$F_{obs} - F_{brome}$] 29 nouveaux signes.

Sur le cliché obtenu, la structure apparaît avec plus de netteté.

6. — Le pointage du brome sur la fonction précédente montre qu'il faut déplacer le brome. Nous lui fixons les coordonnées :

$$\text{Solution initiale : } x = 0,225 ; y = 0,275$$

$$\text{Solution finale : } x = 0,222 ; y = 0,278$$

Sur le cliché de la fonction [$F_{obs} - F_{brome}$] obtenu après cette modification, le pentagone apparaît avec netteté, l'hexagone peut être repéré par pointage.

(1) Sur ces 56 signes, deux seulement se sont, par la suite, révélés faux.

Le calcul du facteur de reliabilité conduit à une valeur de $R = 0,335$; c'est cette solution que nous avons utilisée comme structure de départ.

7. — La marche suivie est alors absolument superposable à celle que nous avons utilisée pour l'iodo-antipyrine. Par l'emploi parallèle des méthodes de fonction-différence [$F_{obs} - F_{brome}$] et de comparaison photographique des structures observées et calculées, nous avons cherché à améliorer l'un après l'autre les défauts les plus importants.

Ainsi nous a-t-il été possible d'apporter quelques modifications à la position de l'atome de brome, à son agitation thermique :

Solution initiale : $x = 0,222$; $y = 0,278$

Solution finale : $x = 0,220$; $y = 0,280$

Les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène du cycle pyrazolique ont été repérés par pointage et déplacés ; signalons toutefois que les atomes du groupe phényle n'étant pas apparus avec netteté, il ne nous a pas été possible de les pointer avec précision.

L'interprétation systématique d'une série de 11 fonctions nous a conduit à améliorer le facteur de reliabilité R jusqu'à la valeur 0,208.

RÉSULTATS (structure de départ).

Les résultats apportés par les méthodes précédentes fixent les coordonnées des atomes des molécules de bromo et d'iodo-antipyrine comme suit (tableau II) :

TABLEAU II.

Coordonnées atomiques de la bromo et de l'iodo-antipyrine (structure de départ).

BROMO-ANTIPYRINE			IODO-ANTIPYRINE		
	x	y		x	y
Br	0,220	0,280	I	0,275	0,225
C ₁	0,183	0,028	C ₁	0,183	0,028
C ₂	0,126	0,013	C ₂	0,126	0,013
C ₃	0,092	0,008	C ₃	0,092	0,008
C ₄	0,115	0,037	C ₄	0,115	0,037
C ₅	0,172	0,078	C ₅	0,176	0,078
C ₆	0,206	0,074	C ₆	0,206	0,074
N ₇	0,269	0,117	N ₇	0,267	0,116
C ₈	0,293	0,174	C ₈	0,288	0,170
C ₉	0,350	0,193	C ₉	0,350	0,201
C ₁₀	0,368	0,158	C ₁₀	0,370	0,161
N ₁₁	0,312	0,102	N ₁₁	0,319	0,107
C ₁₂	0,299	0,057	C ₁₂	0,316	0,054
O ₁₃	0,269	0,192	O ₁₃	0,252	0,190

Le calcul des structures à partir de ces coordonnées atomiques conduit à un facteur R de 0,208 pour la bromo-antipyrine et 0,206 pour l'iodo-antipyrine.

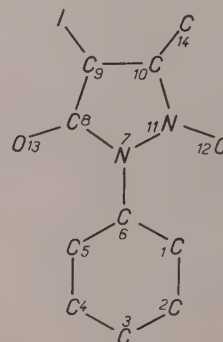


Fig. 9 b. — Iodo-antipyrine.

Le facteur de reliabilité correspondant à ces structures s'entend avec les remarques suivantes :

1. — Utilisation d'un facteur atomique f moyen pour les atomes légers.

2. — Application à tous les atomes (iode et brome compris) d'une même agitation thermique ($B = 1,5$ pour l'iodo-antipyrine, $B = 2$ pour la bromo-antipyrine).

CHAPITRE III-III

AFFINEMENT DE LA PROJECTION DE LA STRUCTURE DE LA BROMO-ANTI- PYRINE SUR LE PLAN (OOI)_{hex}

Nous avons exposé plus haut les principes des méthodes qui nous ont servi à l'amélioration de la structure de départ.

Rappelons que, après comparaison des T.F. [$S_{calc} | F_{calc} |$] et T.F. [$S_{calc} (|F_{obs}| - |F_{Br}|)$] et étude de la fonction de différence T.F. [$S_{calc} (|F_{obs}| - |F_{calc}|)$], nous corrigeons uniquement par déplacement d'atomes ou d'agitation thermique, le défaut qui apparaît le plus marqué. Après avoir modifié en ce sens les valeurs de F_{calc} , nous recommençons la même confrontation.

Précisons qu'il convient de ne corriger qu'un seul défaut à chaque opération, si l'on veut éviter le risque « d'interférence » entre les corrections.

Ceci explique que nous avons été conduit à calculer 57 solutions entre la structure de départ $R = 0,208$ (sur 85 taches) et la structure défi-

nitive $R = 0,06$ (sur 126 taches observées sur le réseau total).

Le principe de la correction du « défaut le plus apparent » nous a imposé l'ordre suivant dans les modifications opérées sur la molécule :

A) PREMIÈRES MODIFICATIONS.

Une difficulté se présente dans cette projection de la structure normale à l'axe ternaire : l'atome de carbone C_{12} du groupe méthyle porté par l'atome d'azote se projette dans le voisinage immédiat du brome. Ceci explique que nous ayons éprouvé quelques difficultés à préciser la position et l'agitation thermique de l'atome lourd ; il nous a fallu en effet considérer cette question à plusieurs reprises toutes les fois que nous avons apporté une modification à la molécule organique.

1. Modifications portant sur l'atome de Brome.

L'interprétation d'une série de 6 essais nous conduit à modifier la position de l'atome de brome et son agitation thermique :

MODIFICATIONS APPORTÉES A L'ATOME DE BROME	SOLUTION INITIALE	SOLUTION FINALE
—	—	—
Positions	$x = 0,220$ $y = 0,280$	$x = 0,221$ $y = 0,277$
Agitation thermique.	$B = 2$	$B = 1,5$

Cette série d'améliorations abaisse la valeur du R de 0,208 à 0,178.

2. Modifications portant sur la molécule d'antipyrine.

Ces modifications ont porté exclusivement sur les atomes du cycle de la pyrazolone et des atomes de carbone des deux groupes méthyle sur lesquels les défauts semblent non seulement les plus importants mais également les plus faciles à interpréter.

Précisons que dans nos calculs, chaque atome de carbone, d'azote, d'oxygène est affecté du facteur atomique qui lui est propre.

Nos résultats sont mentionnés dans le tableau III :

TABLEAU III.

Modifications portant sur le cycle pyrazolique.

		SOLUTION INITIALE	SOLUTION FINALE
POSITIONS	N_7 { x	0,269	0,268
	y	0,117	0,118
	C_9 { x	0,350	0,340
	y	0,193	0,193
	C_{10} { x	0,368	0,365
	y	0,158	0,156
	N_{11} { x	0,312	0,315
	y	0,102	0,109
	C_{12} { x	0,300	0,304
	y	0,057	0,054
	O_{13} { x	0,269	0,270
	y	0,192	0,203
	C_{14} { x	0,410	0,408
	y	0,170	0,155
Agitation thermique . .		2	1,5

A la fin de ce premier stade qui comporte 14 essais successifs, le facteur de reliabilité passe de la valeur $R = 0,178$ à $R = 0,132$ (sur 85 taches).

B) DEUXIÈMES MODIFICATIONS.

1. Modifications portant sur le brome.

Les améliorations précédentes, en particulier les déplacements effectués sur l'atome de carbone C_{12} , ont fait apparaître sur la fonction de différence de nouveaux défauts au voisinage de l'atome de brome.

Un déplacement de 1/100 de période suivant la direction $[110]_{hex}$ améliore le facteur de reliabilité, mais la fonction-différence comporte toujours le même « défaut » qui semble s'être accentué et qu'en dernière analyse nous interprétons comme un défaut d'agitation thermique du brome.

Jusqu'ici, nous avons considéré une agitation thermique isotrope pour les différents atomes. Mais il semble que le brome possède une direction privilégiée d'agitation, permettant d'expliquer l'anomalie constatée sur les fonctions-dif-

férence et que nous n'avons pu corriger par déplacements ou agitation isotrope.

La tache qui entoure la position moyenne du brome est allongée dans le rapport 1,5/1 suivant deux directions perpendiculaires (fig. 4d).

L'agitation thermique du brome peut donc être matérialisée dans l'espace réel par un ellipsoïde. L'intersection de cet ellipsoïde par le plan (001)_{hex} est une ellipse dont le grand axe correspond à la rangée [110]_{hex}.

Suivant les mêmes considérations que celles qui nous ont permis d'obtenir la valeur moyenne du coefficient d'agitation thermique isotrope (circulaire), nous avons tracé les courbes :

$$(1) y' = \exp(-B'R^2) \quad \text{où } R = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

$$(2) y'' = \exp(-B''R^2)$$

(1) donne l'expression de la gaussienne sur le grand axe de l'ellipsoïde dans l'espace réciproque (parallèle à [110]);

(2) donne la même expression sur le petit axe de l'ellipsoïde dans l'espace réciproque.

La structure comportant 3 atomes de brome, le facteur de structure est donné par :

$$F_{hko} = e^{-B_1 R^2} \underbrace{\cos 2\pi(hx + ky)}_{\text{atome 1}} + e^{-B_2 R^2} \underbrace{\cos 2\pi[kx - (h+k)y]}_{\text{atome 2}} + e^{-B_3 R^2} \underbrace{\cos 2\pi[hy - (h+k)x]}_{\text{atome 3}}$$

B_1, B_2, B_3 étant les facteurs thermiques calculés pour chacun des atomes de brome des molécules I, II, III; le grand axe d'anisotropie ayant pour direction [110]_{hex} pour 1, [010]_{hex} pour 2, [100]_{hex} pour 3.

Nous sommes partis des valeurs :

$$B' = 1 \quad B'' = 1,5$$

mais un ajustement plus poussé nous a amené à choisir finalement les valeurs :

$$B' = 1,5 \quad B'' = 2,5.$$

Nos résultats, résumés dans le tableau IV apportent un abaissement du facteur de reliabilité de la valeur $R = 0,132$ à $R = 0,094$ (sur 85 taches).

TABLEAU IV.

Modifications portant sur le Brome.

MODIFICATIONS APPORTÉES A L'ATOME DE BROME	SOLUTION INITIALE	SOLUTION FINALE
Position $\left\{ \begin{array}{l} x \\ y \end{array} \right.$	0,222 0,278	0,221 0,278
Agitation thermique . .	$B = 1,5$	$B' = 1,5$ $B'' = 2,5$

2. Modifications portant sur la molécule.

Au cours de ces opérations, nous avons rectifié divers défauts sur les positions atomiques de quelques atomes du cycle pentagonal et sur les carbones C_2 et C_5 du cycle hexagonal (tableau V).

TABLEAU V.

Modifications portant sur la molécule d'antipyrine.

	SOLUTION PRÉCÉDENTE	SOLUTION FINALE
$C_2 \left\{ \begin{array}{l} x \dots\dots\dots \\ y \dots\dots\dots \end{array} \right.$	0,131 0,011	0,122 0,012
$C_5 \left\{ \begin{array}{l} x \dots\dots\dots \\ y \dots\dots\dots \end{array} \right.$	0,173 0,076	0,181 0,079
$N_7 \left\{ \begin{array}{l} x \dots\dots\dots \\ y \dots\dots\dots \end{array} \right.$	0,269 0,119	0,271 0,118
$C_{10} \left\{ \begin{array}{l} x \dots\dots\dots \\ y \dots\dots\dots \end{array} \right.$	0,368 0,159	0,364 0,155
$N_{11} \left\{ \begin{array}{l} x \dots\dots\dots \\ y \dots\dots\dots \end{array} \right.$	0,319 0,112	0,313 0,111
$C_{12} \left\{ \begin{array}{l} x \dots\dots\dots \\ y \dots\dots\dots \end{array} \right.$	0,302 0,055	0,309 0,057

La valeur du R se trouve abaissée de 0,094 à $R = 0,0608$ (sur 85 taches).

C) DERNIÈRES MODIFICATIONS.

Une ultime série de fonctions-différence nous a conduit à corriger un à un de petits défauts existant encore au niveau de certains pics atomiques.

Les déplacements effectués sur le brome ont été de l'ordre de 1/5 000 de période ; ceux effec-

tués sur les atomes de carbone, d'azote et d'oxygène ont été compris entre 1/1 000 et 1/500 de période (tableau VI).

Nous n'avons pas modifié les agitations thermiques (tableau VII).

TABLEAU VI.

**Dernières modifications apportées
à la molécule de la Bromo-antipyrine.**

ATOME	SOLUTION		Δ (1)
	INITIALE	FINALE	
C ₁	x... 0,191	0,190	$\pm 0,02$
	y... 0,029	0,029	$\pm 0,02$
C ₂	x... 0,126	0,130	$\pm 0,02$
	y... 0,016	0,014	$\pm 0,02$
C ₃	x... 0,095	0,096	$\pm 0,02$
	y... 0,015	0,014	$\pm 0,02$
C ₄	x... 0,117	0,118	$\pm 0,02$
	y... 0,029	0,029	$\pm 0,02$
C ₅	x... 0,180	0,178	$\pm 0,02$
	y... 0,078	0,074	$\pm 0,02$
C ₆	x... 0,213	0,213	$\pm 0,01$
	y... 0,075	0,073	$\pm 0,01$
N ₇	x... 0,269	0,271	$\pm 0,01$
	y... 0,117	0,116	$\pm 0,01$
C ₈	x... 0,293	0,291	$\pm 0,02$
	y... 0,174	0,173	$\pm 0,02$
C ₉	x... 0,340	0,345	$\pm 0,02$
	y... 0,193	0,196	$\pm 0,02$
C ₁₀	x... 0,362	0,363	$\pm 0,02$
	y... 0,154	0,155	$\pm 0,02$
N ₁₁	x... 0,314	0,315	$\pm 0,01$
	y... 0,111	0,109	$\pm 0,01$
C ₁₂	x... 0,309	0,305	$\pm 0,02$
	y... 0,057	0,052	$\pm 0,02$
O ₁₃	x... 0,269	0,265	$\pm 0,01$
	y... 0,202	0,199	$\pm 0,01$
C ₁₄	x... 0,408	0,411	$\pm 0,01$
	y... 0,155	0,152	$\pm 0,01$
Br I	x... 0,2213	0,2218	$\pm 0,002$
	y... 0,2766	0,2781	$\pm 0,002$

(1) Les erreurs de coordonnées mentionnées sur ce Tableau résultent d'estimations directes faites pour chaque atome, d'après l'amplitude du dernier déplacement ayant amélioré la fonction-différence.

Ces valeurs sont nettement supérieures à celles que l'on obtiendrait par la formule de CRUICKSHANK (*Acta Cryst.*, 1949, 2, 154).

TABLEAU VII.

Agitation thermique.

ATOME	SOLUTION FINALE	
	B	σ
Br	$\begin{cases} B' = 1,5 \\ B'' = 2,5 \end{cases}$	$\begin{matrix} 0,27 \text{ \AA} \\ 0,356 \text{ \AA} \end{matrix}$
C. N. O.....	1,5	0,27 \text{ \AA}

La carte de Fourier-Bragg de la structure obtenue au moyen de l'appareil de V. Eller, correspond au schéma ponctualisé de la figure 10.

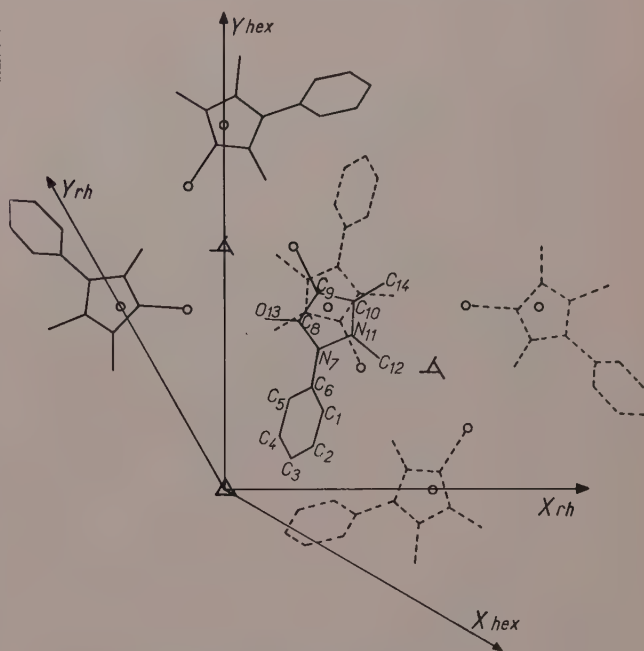


FIG. 10. — Bromo-antipyrine.
Projection (001)_{hex}.

Sur la figure 11 nous avons retranché les atomes de brome afin de mieux faire apparaître la molécule d'antipyrine.

La fonction-différence $[F_{obs} - F_{calc}]$ (fig. 12) ne présente plus de défauts susceptibles de faire

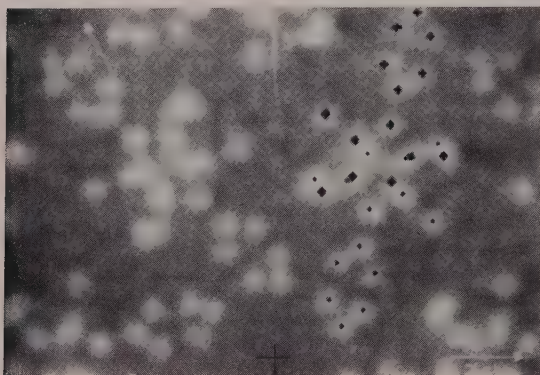


FIG. 11. — Bromo-antipyrine. Projection $(001)_{hex}$, brome enlevé.

l'objet de corrections de déplacements et d'agitations thermiques.

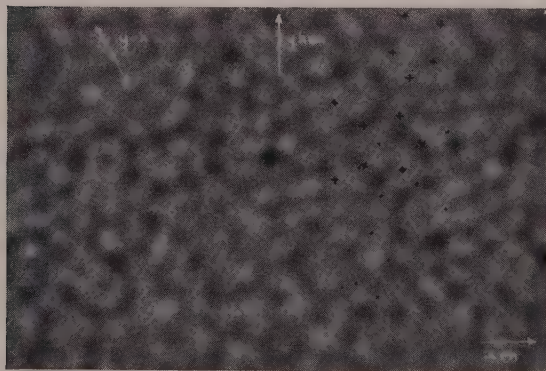


FIG. 12. — Bromo-antipyrine. Fonction-différence finale, $R = 0,085$.

Cette structure « définitive » correspond aux valeurs suivantes du coefficient de reliabilité :

$R = 0,052$ (pour les 85 taches de la sphère réduite)

$R = 0,060$ (pour les 126 taches observées)

$R = 0,085$ (pour les 153 taches totales de la sphère observées et non observées).

CHAPITRE III-IV

ÉTUDE DE LA PROJECTION DE LA STRUCTURE DE LA BROMO-ANTIPYRINE SUR LE PLAN $(010)_{hex}$

Sur la projection parallèle à $[120]_{hex}$ les diverses molécules se superposent inextricablement : il est impossible d'obtenir de cette projection des renseignements aussi précis que ceux apportés par la précédente. C'est pourquoi nous ne l'avons pas traitée avec autant de soins. Nous nous contenterons de vérifier la structure spatiale que l'on peut construire sur la projection $(001)_{hex}$ en précisant les cotes z .

A) APPROCHE DE LA STRUCTURE.

1. — L'étude de la projection de la fonction de Patterson sur le plan $(010)_{hex}$ nous permet de fixer provisoirement la cote z du brome à la valeur 0,356 (méthode des superpositions).

2. — Étant donné la complexité de cette projection, les T.F. $[S_{calc} | F_{obs} |]$ et T.F. $[S_{calc} | F_{obs} |^2]$ n'apportent guère de renseignements précis si ce n'est celui de l'existence entre les rangées des atomes de brome, d'amas de pics correspondant aux molécules d'antipyrine.

3. Les T.F. $[S_{calc} | F_{obs} | - | F_{brome} |]$ et T.F. $[S_{calc} | F_{obs} |^2 - | F_{brome} |]$ permettent, en deux essais, de préciser la position de l'atome de brome en lui fixant la valeur $z = 0,366$ et de l'affecter d'une agitation thermique isotrope de valeur $B = 1,5$.

Ces fonctions confirment la détermination précédente concernant la molécule d'antipyrine.

4. — Il reste à préciser sur cette projection les positions des atomes de la molécule organique dont nous connaissons avec exactitude la projection $(001)_{hex}$.

Nous nous sommes basés sur des considérations géométriques :

a) en rapportant la projection du cycle benzénique à des dimensions classiquement admises et la projection du cycle pyrazolique aux dimensions d'un cycle pentagonal régulier ;

b) en tenant compte des conditions d'encombrement des molécules que l'on peut déduire d'après la construction d'un modèle à trois dimensions.

Cette étude conduit à fixer approximativement :

l'angle du grand axe de la molécule avec le plan $(001)_{hex} \approx 3^\circ$ à 7° ;

l'angle du cycle benzénique avec $(001)_{hez} \simeq 55^\circ$ à 61° ;

l'angle du cycle pyrazolique avec $(001)_{hez} \simeq 5^\circ$ à 20° .

En tenant compte de ces renseignements, nous avons tracé une série de schémas, correspondant aux divers types de solutions possibles, pour la projection $(010)_{hez}$. La comparaison de chacun de ces schémas avec les fonctions T.F. $[S_{calc} | F_{obs} | - | F_{Br} |]$ nous a imposé le choix de l'un d'eux, qui a servi pour le calcul de la structure de départ.

5. — Le calcul nous a permis de confirmer l'exactitude de la totalité des signes utilisés pour effectuer les divers essais précédents et d'introduire de nouveaux signes dans les essais suivants.

Afin d'estimer l'agitation thermique à donner aux atomes de la molécule d'antipyrine, nous avons tracé le graphique $\log \frac{|F_{obs}| - |F_{Br\ calc}|}{|F_{antip. calc}|}$ en fonction de $\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ (voir p. 40).

Il conduit à adopter une valeur moyenne $B = 1,5$ (la même que pour l'autre projection).

Le tableau VIII mentionne les caractéristiques essentielles de cette structure de « départ »; elle correspond à une valeur de $R = 0,31$.

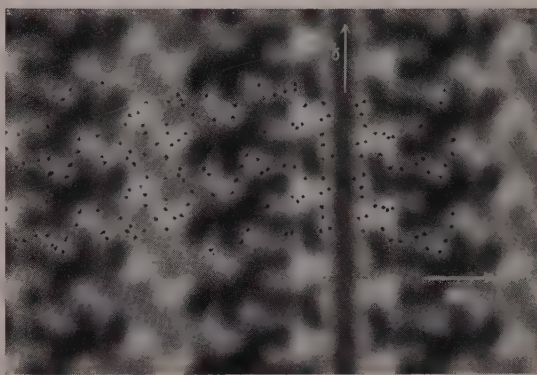
TABLEAU VIII.

Valeur des coordonnées z des atomes.

ATOME	z	ATOME	z
Br	0,366	C ₈	0,356
C ₁	0,539	C ₉	0,394
C ₂	0,511	C ₁₀	0,468
C ₃	0,351	N ₁₁	0,464
C ₄	0,208	C ₁₂	0,524
C ₅	0,225	O ₁₃	0,295
C ₆	0,386	C ₁₄	0,346
N ₇	0,404		

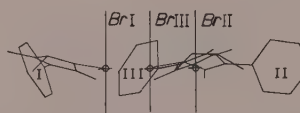
atomes dont les positions sont confondues.

1. Au cours de nos essais, nous avons modifié légèrement la position de l'atome de brome. Aucune autre correction d'agitation thermique ne s'est révélée indispensable.

FIG. 13. — Bromo-antipyrine. Projection sur le plan $(010)_{hez}$, brome enlevé.

● position des atomes de la molécule d'antipyrine.

2. Huit essais successifs, au cours desquels nous avons déplacé plusieurs atomes à la fois ont permis d'abaisser progressivement le facteur de reliabilité jusqu'à la valeur $R = 0,158$ (fig. 13, 14 a et b). Il a été également inutile de modifier l'agitation thermique des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène.

FIG. 14 a. — Projection des molécules BrI, BrII, BrIII, sur le plan $(010)_{hez}$.

B) AFFINEMENT DE LA STRUCTURE.

La méthode de comparaison des T.F. $[F_{antip. calc}]$ et T.F. $[S_{calc} | F_{obs} | - | F_{Br calc} |]$ s'est montrée la seule efficace. La fonction-différence ne saurait en effet apporter de renseignements, puisque les anomalies portent sur plusieurs

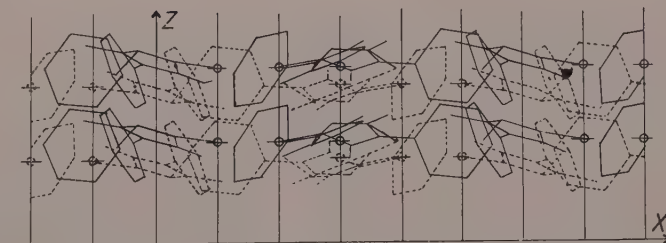
FIG. 14 b. — Projection de la structure calculée sur le plan $(010)_{hez}$.

TABLEAU IX.

Modifications apportées à la molécule de bromo-antipyrine.

ATOME	\bar{z}		Δ (1)	ATOME	\bar{z}		Δ (1)
	SOLUTION INITIALE	SOLUTION FINALE			SOLUTION INITIALE	SOLUTION FINALE	
Br	0,366	0,3717	$\pm 0,003$	C ₈	0,356	0,357	$\pm 0,02$
C ₁	0,539	0,511		C ₉	0,394	0,408	
C ₂	0,511	0,485	$\pm 0,02$	C ₁₀	0,468	0,452	
C ₃	0,351	0,349		N ₁₁	0,464	0,447	
C ₄	0,208	0,227		C ₁₂	0,524	0,497	
C ₅	0,225	0,242		O ₁₃	0,295	0,305	
C ₆	0,386	0,320		C ₁₄	0,346	0,361	
N ₇	0,404	0,394					

QUATRIÈME PARTIE

DISCUSSION DE LA STRUCTURE

CHAPITRE IV-I

RÉSULTATS NUMÉRIQUES

Le tableau X donne les valeurs finales des paramètres des atomes de la molécule de bromo-antipyrine :

TABLEAU X.

Coordonnées de la molécule II.

ATOME	x	y	z
C ₁	0,190	0,029	0,511
C ₂	0,130	— 0,014	0,485
C ₃	0,096	— 0,014	0,349
C ₄	0,118	0,029	0,227
C ₅	0,178	0,074	0,242
C ₆	0,213	0,073	0,380
N ₇	0,271	0,116	0,394
C ₈	0,291	0,173	0,358
C ₉	0,345	0,196	0,408
C ₁₀	0,363	0,155	0,452
N ₁₁	0,315	0,109	0,447
C ₁₂	0,305	0,052	0,497
O ₁₃	0,265	0,199	0,306
C ₁₄	0,411	0,152	0,361
Br II	0,2218	0,2781	0,3717

Ces valeurs nous ont permis de calculer les distances interatomiques intramoléculaires

TABLEAU XI.

Distances interatomiques intramoléculaires et angles de liaison.

ATOMES	DISTANCE Å	ANGLES	VALEUR en degrés
C ₆ -C ₁	1,46	C ₆ -C ₁ -C ₂	115
C ₁ -C ₂	1,45	C ₁ -C ₂ -C ₃	123
C ₂ -C ₃	1,41	C ₂ -C ₃ -C ₄	121
C ₃ -C ₄	1,39	C ₃ -C ₄ -C ₅	119
C ₄ -C ₅	1,45	C ₄ -C ₅ -C ₆	120
C ₅ -C ₆	1,44	C ₅ -C ₆ -C ₁	122
C ₆ -N ₇	1,39	C ₁ -C ₆ -N ₇	118
N ₇ -C ₈	1,39	C ₅ -C ₆ -N ₇	120
C ₈ -C ₉	1,32	C ₆ -N ₇ -N ₁₁	127
C ₉ -C ₁₀	1,43	C ₆ -N ₇ -C ₈	124
C ₁₀ -N ₁₁	1,30	C ₁₁ -N ₇ -C ₈	109
N ₁₁ -N ₇	1,36	N ₇ -C ₈ -O ₁₃	130
N ₁₁ -C ₁₂	1,47	O ₁₃ -C ₈ -C ₉	128
C ₈ -O ₁₃	1,28	N ₇ -C ₈ -C ₉	102
C ₁₀ -C ₁₄	1,50	C ₈ -C ₉ -Br	113
C ₉ -Br	1,94	Br-C ₉ -C ₁₀	130
		C ₈ -C ₉ -C ₁₀	115
		C ₉ -C ₁₀ -C ₁₄	122
		C ₁₄ -C ₁₀ -N ₁₁	114
		C ₉ -C ₁₀ -N ₁₁	100
		C ₁₀ -N ₁₁ -C ₁₂	125
		C ₁₂ -N ₁₁ -N ₇	121
		C ₁₀ -C ₁₁ -N ₇	114

(1) Voir note p. 51.

TABLEAU XII.

Distances interatomiques intermoléculaires.

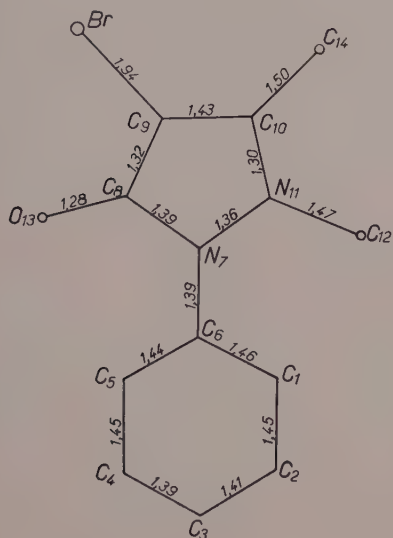


FIG. 15 *a*. — Bromo-antipyrine.

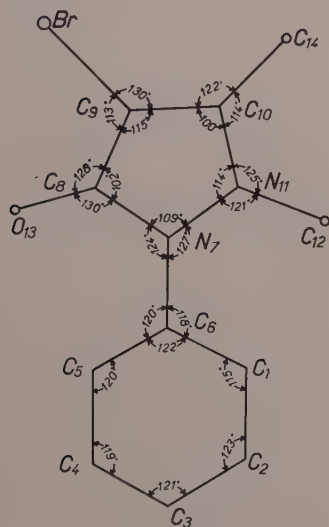


FIG. 15 *b*. — Bromo-antipyrine.

DISTANCES		DISTANCES	
II C ₉ -II' N ₇	3, 90	II N ₁₁ -II' Br	4, 10
II C ₉ -II' C ₈	3, 80	II C ₁₂ -II' Br	4, 30
II C ₉ -II' C ₉	4, 00	II N ₇ -II' Br	3, 85
II C ₉ -II' C ₁₀	4, 20	II C ₆ -II' Br	3, 85
II C ₉ -II' N ₁₁	4, 20		
II C ₈ -II' C ₁₀	3, 80	II C ₁₄ -I' Br	3, 30
II O ₁₃ -II' C ₁₄	2, 70	II O ₁₈ -I' Br	3, 60
		II C ₁₂ -I' Br	4, 00

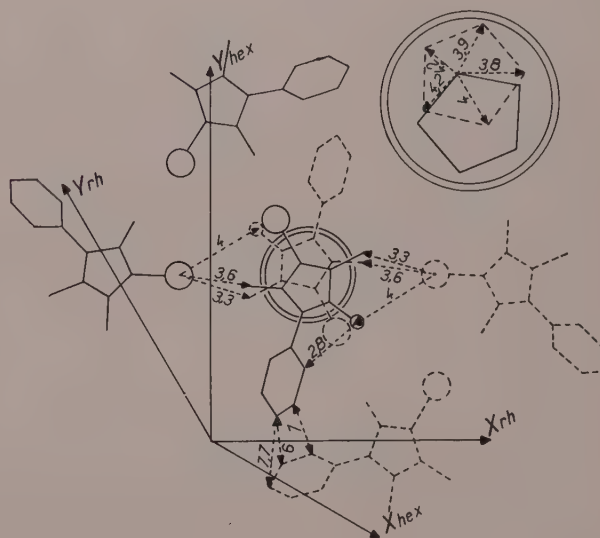


FIG. 16 a. — Projection des molécules de bromo-antipyrine

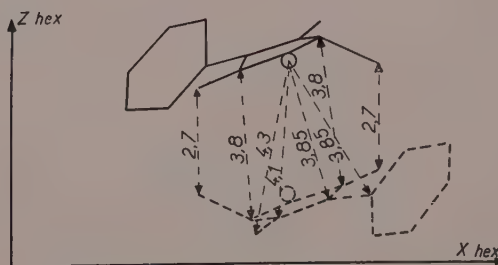


FIG. 16 *b*. — Projection des molécules de bromo-antipyrine

CHAPITRE IV-II

DISCUSSION DE LA STRUCTURE

I. — LIAISONS INTRAMOLÉCULAIRES (fig. 15 a).

Une étude comparative de nos valeurs expérimentales avec celles relevées dans la littérature (rayons X ; spectroscopies) montre :

a) Groupe pyrazolique.

— Le caractère double des liaisons C_8-C_9 et $C_{10}-N_{11}$.

— Les liaisons N_7-C_8 ; C_9-C_{10} ; $N_{11}-C_7$ sont intermédiaires entre des liaisons simples et doubles.

— La liaison C_9-Br est simple : le brome ne semble pas jouer le rôle de donneur d'électrons.

— La valeur de la liaison $C_8=O_{13}$ s'écarte légèrement de celle d'une double liaison $C=O$; elle est plus longue.

— La liaison $C_{10}-C_{14}$ fait un angle de 45° avec le plan de cycle pyrazolique.

Le carbone C_{10} est le seul atome du groupe pyrazolique qui semble correspondre à une hybridation tétraédrique.

b) Groupe phényle.

Le cycle benzénique paraît légèrement déformé et les distances interatomiques, sauf les deux liaisons les plus éloignées du groupe pyrazolique, semblent légèrement plus grandes que celles observées dans les composés benzéniques (1,39 Å).

c) Couplage des cycles benzénique et pyrazolique.

Les deux cycles pyrazolique et benzénique ne sont pas coplanaires, mais font entre eux un angle voisin de 40° . Cette torsion est due à un effet stérique : si les cycles étaient dans le même plan, la distance C_1-C_{12} serait trop courte (2,4 au lieu de 2,8 Å).

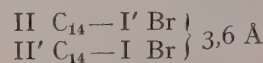
II. — LIAISONS INTERMOLÉCULAIRES

(fig. 16 a et b).

Les molécules sont couplées deux à deux par leurs cycles pyrazoliques ; la superposition de ces cycles rappelle la structure graphitique (liai-

sons II C_9 à II' N_7 ; II' C_8 , II' C_9 ; II' C_{10} , II' N_{11} ; voir médaillon, fig. 16 a). Ce couplage est assuré d'une part, par les polarités inverses des groupes II C_8-O_{13} et II' $C_8-II C_{10}$ (3,8 Å) et, d'autre part, entre les atomes II C_{14} et II' O_{13} par une liaison courte (2,7 Å) ; on est tenté de comparer cette dernière liaison à une liaison hydrogène.

Ces couples de molécules sont liés aux atomes de brome par des forces faibles :



Ce dernier mode d'association semble expliquer l'absence d'un clivage facile suivant $(001)_{\text{hez}}$.

Les remarques précédentes montrent l'importance chimique du groupe de la pyrazolone (bromo-antipyrine = phényl 1-diméthyl 2-3-bromo-4-pyrazolone-5) ; le groupe phényle et l'atome de brome ne sont que des substituants d'importance secondaire.

Tous les atomes de ce cycle sont trigonaux, sauf le carbone C_{10} auquel on peut attribuer une hybridation du type (sp^3) qui tend à lui donner une symétrie tétraédrique. Dans ce cas, l'atome C_{10} posséderait un électron supplémentaire ; il prendrait alors une polarité négative.

Sur la figure 17 a, nous avons relevé les centres électro-négatifs de la molécule :

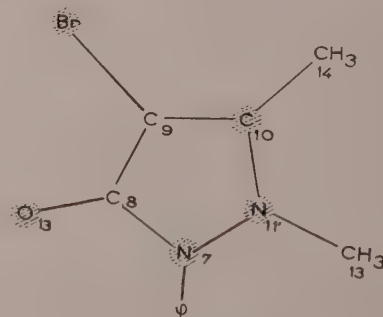



FIG. 17 a. — Bromo-antipyrine.

 Centre électro-négatif.

Pour l'interprétation de la structure de la bromo-antipyrine, nous proposons les figures 17 b et c. La répartition des centres électro-négatifs semble expliquer le couplage des molécules II et II', les pôles de signes opposés étant alors au

plus près : couplage II C₁₀ II' C₈, renforcé par la liaison II C₁₄—II' O₁₃.

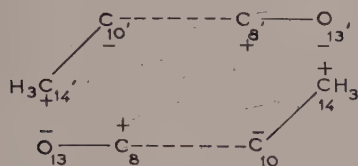


FIG. 17 b.

Remarque : Il est intéressant de souligner la présence, au centre de cette structure, d'une lacune de 5,3 Å de diamètre : il semble possible d'introduire dans ce « canal » des molécules organiques de dimensions restreintes : des chaînes grasses, par exemple.

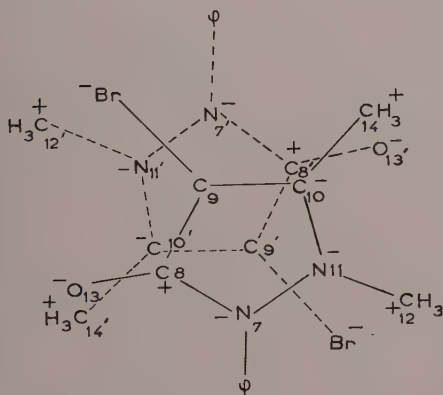


FIG. 17 c. — Couplage des molécules de bromo-antipyrine.

TABLEAU XIII.

Tableau des facteurs de structure observés et calculés.

<i>h k o</i>	<i>F_{obs}</i>	<i>F_{calc}</i>	Δ
3 0 0	24,3	— 25,3	+ 0,7
6 0 0	38,3	— 38,2	— 0,1
9 0 0	25,9	— 26,3	+ 0,4
12 0 0	35,8	— 35,3	— 0,5
15 0 0	24,6	+ 20,3	+ 4,3
18 0 0	36	+ 34,8	+ 1,2
21 0 0	6,8	— 5,7	— 1,1
24 0 0	16,6	— 18,2	+ 1,6
27 0 0	6,2	— 6,1	— 0,1
1 1 0	44	— 44,3	+ 0,3
4 1 0	47,4	— 45,4	— 2,0

<i>h k o</i>	<i>F_{obs}</i>	<i>F_{calc}</i>	Δ
7 1 0	30,2	— 26,4	— 3,8
10 1 0	48,5	+ 49,2	— 0,7
13 1 0	29,8	+ 29,8	0
16 1 0	6,2	— 9,5	+ 3,3
19 1 0	10,6	— 10,3	— 0,3
22 1 0	0	— 5,2	+ 5,2
25 1 0	7,1	— 7,6	+ 0,5
2 2 0	37,3	+ 37,3	0
5 2 0	37,8	+ 39,4	— 1,6
8 2 0	30	+ 26	+ 4,0
11 2 0	19,5	— 16,7	— 2,8
14 2 0	0	+ 2,6	— 2,6
17 2 0	22,8	— 22,7	— 0,1
20 2 0	8,9	+ 10,7	— 1,8
23 2 0	19,5	+ 19,8	— 0,3
26 2 0	0	+ 2,8	— 2,8
3 3 0	46,9	— 46,2	— 0,7
6 3 0	16,2	+ 20,7	— 4,5
9 3 0	0	+ 2	— 2,0
12 3 0	20,9	— 16,9	— 4,0
15 3 0	0	— 3,1	+ 3,1
18 3 0	13,1	+ 13,1	0
21 3 0	0	+ 4,5	— 4,5
24 3 0	5,4	+ 4,9	+ 0,5
1 4 0	33,3	+ 33,8	— 0,5
4 4 0	10,6	— 8	— 2,6
7 4 0	22,9	— 22,8	— 0,1
10 4 0	0	+ 0,7	— 0,7
13 4 0	7,7	— 7,2	— 0,5
16 4 0	15,9	+ 15,4	+ 0,5
19 4 0	18,3	+ 19,1	— 0,8
22 4 0	0	+ 1,5	— 1,5
25 4 0	8,5	— 7,8	— 0,7
2 5 0	10	— 11,5	+ 1,5
5 5 0	38,9	— 39,7	+ 0,8
8 5 0	29,8	— 30,2	+ 0,4
11 5 0	24,9	+ 24,8	+ 0,1
14 5 0	41,9	+ 43,2	— 1,3
17 5 0	20,8	— 20,8	0
20 5 0	20,1	— 23,3	+ 3,2
23 5 0	11,5	— 12,8	+ 1,3
3 6 0	24,1	+ 22,3	+ 1,8
6 6 0	63,1	+ 63	+ 0,1
9 6 0	6,9	+ 5,0	+ 1,9
12 6 0	23,4	— 23,2	— 0,2
15 6 0	18,5	— 17,9	— 0,6
18 6 0	11,5	— 10,1	— 1,4
21 6 0	0	+ 5,4	— 5,4
24 6 0	13,2	+ 13,1	+ 0,1
1 7 0	69,2	+ 69,2	0
4 7 0	30,1	— 27,4	— 2,7
7 7 0	23,2	— 23,3	+ 0,1
10 7 0	11,1	— 12,9	+ 1,8
13 7 0	22,5	— 21,1	— 1,4
16 7 0	17,1	+ 16,1	+ 1,0
19 7 0	15,1	+ 14,8	+ 0,3
22 7 0	7	— 12,3	+ 5,3

h	k	o	F_{obs}	F_{calc}	Δ
2	8	0	14,6	— 16,2	+ 1,6
5	8	0	0	— 0,2	+ 0,2
8	8	0	9,3	— 9,5	+ 0,2
11	8	0	25,3	+ 17,9	+ 7,4
14	8	0	10	+ 10,2	— 0,2
17	8	0	7,7	— 9,0	+ 1,3
20	8	0	0	+ 4,2	— 4,2
3	9	0	17,2	+ 16,9	+ 0,3
6	9	0	21,9	+ 21,9	— 0,1
9	9	0	12,3	— 12,2	+ 0,1
12	9	0	9,7	+ 9,0	+ 0,7
15	9	0	0	— 5,3	+ 5,3
18	9	0	12,0	— 10,7	+ 1,3
21	9	0	0	+ 1,5	— 1,5
1	10	0	0	— 0,7	+ 0,7
4	10	0	23,5	+ 23,6	+ 0,1
7	10	0	42,8	+ 42,6	+ 0,2
10	10	0	11,6	— 11,7	+ 0,1
13	10	0	0	+ 0,8	— 0,8
16	10	0	0	+ 0,7	— 0,7
19	10	0	6,2	— 5,6	+ 0,6
2	11	0	48,1	+ 48,9	— 0,8
5	11	0	22,2	— 16,5	+ 5,7
8	11	0	12,0	— 13,4	+ 1,4
11	11	0	19,1	— 18,6	+ 0,5
14	11	0	18,2	— 18,4	+ 0,2
17	11	0	19,6	+ 22,7	— 3,1
20	11	0	12,5	+ 15,2	— 2,7
3	12	0	25,5	— 27,4	+ 1,9
6	12	0	29,2	— 29,2	0
9	12	0	16,5	+ 17,1	— 0,6
12	12	0	28,2	+ 28,3	— 0,1
15	12	0	14,1	+ 15,1	— 1,0
18	12	0	12,6	— 13,3	+ 0,7
1	13	0	28	— 26,5	+ 1,5
4	13	0	35,7	+ 35,6	+ 0,1
7	13	0	32,4	+ 32,2	+ 0,2
10	13	0	14,9	— 19,5	+ 4,6
13	13	0	18,6	— 18	0
16	13	0	0	— 2,8	+ 2,8
2	14	0	15,7	— 16,7	+ 1,0
5	14	0	18,1	— 15,4	+ 2,7
8	14	0	6,7	+ 6,1	+ 0,6
11	14	0	0	+ 0,3	+ 0,3
14	14	0	0	+ 4,0	— 4,0
17	14	0	12,3	+ 13,4	— 1,1
3	15	0	18,8	+ 18,8	0
6	15	0	11,3	— 10,5	+ 0,8
9	15	0	6,8	+ 4,3	+ 2,5
12	15	0	0	+ 0,3	— 0,3
15	15	0	0	— 1,1	+ 1,1
1	16	0	25,7	— 25,4	+ 0,3
4	16	0	6,6	+ 7,0	— 0,4
7	16	0	0	— 1,9	+ 1,9
10	16	0	9,8	— 11,8	+ 2,0
13	16	0	21,1	+ 24,6	— 3,5

h	k	o	F_{obs}	F_{calc}	Δ
2	17	0	11,8	— 12,1	+ 0,3
5	17	0	23,7	+ 24,7	— 1,0
8	17	0	20,0	+ 19,8	+ 0,2
11	17	0	11,6	— 12,2	+ 0,6
14	17	0	7,3	— 7,1	— 0,2
3	18	0	0	+ 5,2	— 5,2
6	18	0	23,7	— 25,1	+ 1,4
9	18	0	9,3	— 9,4	+ 0,1
12	18	0	9,7	— 9,4	— 0,3
1	19	0	6,8	— 7,7	+ 0,9
4	19	0	10,1	— 11,0	+ 0,9
7	19	0	10,9	— 10,3	— 0,6
10	19	0	17,8	+ 21,5	— 3,7
13	19	0	8,3	+ 7,9	+ 0,4
2	20	0	13,2	— 13,2	0
5	20	0	22,8	+ 25,2	— 2,4
8	20	0	8,5	— 11,1	+ 2,6
3	21	0	8,6	— 8,6	0
6	21	0	11,5	+ 11,7	— 0,2
9	21	0	11,5	+ 11,3	+ 0,2
1	22	0	23,2	+ 22,5	+ 0,7
4	22	0	0	— 1,4	+ 1,4
7	22	0	6,5	— 6,0	— 0,5
2	23	0	13,5	— 15,6	+ 2,1
5	23	0	0	+ 1,5	— 1,5
3	24	0	0	+ 0,8	— 0,8
1	25	0	12,9	+ 12,2	+ 0,7
4	25	0	6,5	— 5,7	— 0,8
2	26	0	0	+ 0,7	— 0,7

h	k	l	F_{obs}	F_{calc}	Δ
2	1	0	44,0	— 44,3	+ 0,3
4	2	0	37,3	+ 37,3	0
6	3	0	46,9	— 46,2	— 0,7
8	4	0	10,6	— 8,0	— 2,6
10	5	0	38,9	— 39,7	+ 0,8
12	6	0	63,1	+ 63,0	+ 0,1
14	7	0	23,2	— 23,3	+ 0,1
16	8	0	9,3	— 9,5	+ 0,2
18	9	0	12,3	— 12,2	— 0,1
20	10	0	11,6	— 11,7	+ 0,1

h	k	l	$F_{obs.}$	F_{calc}	Δ
22	$\bar{1}1$	0	19,1	— 18,6	— 0,5
24	$\bar{1}2$	0	28,2	+ 28,3	— 0,1
26	$\bar{1}3$	0	18,6	— 18,6	0
2	$\bar{1}$	3	25,7	— 40,7	+ 15,0
4	$\bar{2}$	3	9,8	+ 11,6	— 1,8
6	$\bar{3}$	3	15,1	— 5,8	— 9,3
8	$\bar{4}$	3	4,8	+ 3,9	+ 0,9
10	$\bar{5}$	3	8,0	— 6,0	— 2,0
12	$\bar{6}$	3	43,9	+ 43,9	0
14	$\bar{7}$	3	39,6	— 39,5	— 0,1
16	$\bar{8}$	3	7,3	— 5,9	— 1,4
18	$\bar{9}$	3	16,2	— 16,4	+ 0,2
20	$\bar{1}0$	3	8,3	+ 1,8	+ 6,5
22	$\bar{1}1$	3	8,6	+ 6,1	+ 2,5
24	$\bar{1}2$	3	27,9	+ 28,4	— 0,5
26	$\bar{1}3$	3	17,0	— 16,9	— 0,1
$\bar{2}$	1	3	5,3	— 2,5	— 2,8
$\bar{4}$	2	3	17,7	+ 7,9	+ 9,8
$\bar{6}$	3	3	29,0	— 14,5	— 14,5
$\bar{8}$	4	3	26,2	— 12,4	— 13,8
$\bar{1}0$	5	3	35,7	— 41,4	+ 5,7

h	k	l	F_{obs}	F_{calc}	Δ
$\bar{1}2$	6	3	46,3	+ 46,4	— 0,1
$\bar{1}4$	7	3	14,8	+ 12,5	+ 2,3
$\bar{1}6$	8	3	7,3	— 3,2	— 4,1
$\bar{1}8$	9	3	7,9	— 1,6	— 6,3
$\bar{2}0$	$\bar{1}0$	3	8,3	+ 1,2	+ 7,1
$\bar{2}2$	$\bar{1}1$	3	32,0	— 32,8	+ 0,8
2	$\bar{1}$	6	24,7	— 26,1	+ 1,4
4	$\bar{2}$	6	3,6	— 0,3	— 3,3
6	$\bar{3}$	6	12,1	— 12,0	— 0,1
8	$\bar{4}$	6	5,2	+ 2,1	+ 3,1
10	$\bar{5}$	6	32,6	+ 14,2	+ 18,4
12	$\bar{6}$	6	6,5	+ 5,0	+ 1,5
14	$\bar{7}$	6	23,4	— 24,4	+ 1,0
$\bar{2}$	1	6	24,7	+ 23,5	+ 1,2
$\bar{4}$	2	6	10,1	— 14,9	+ 4,8
$\bar{6}$	3	6	4,5	— 2,0	— 2,5
$\bar{8}$	4	6	11,5	— 22,5	+ 11,0
$\bar{1}0$	5	6	22,0	— 20,3	— 1,7
$\bar{1}2$	6	6	9,0	+ 10,0	— 1,0
$\bar{1}4$	7	6	21,3	+ 21,1	+ 0,2

BIBLIOGRAPHIE

- BEEWERS et ROBERTSON (1950). — *Acta Cryst.*, 3, 164.
BOUGAULT, J. (1898). — *J. Pharm. Chim.*, Fr., 9, 161.
BOUGAULT, J. (1917). — *J. Pharm. Chim.*, Fr., 15, 337.
BOUGAULT, J. (1919). — *J. Pharm. Chim.*, Fr., 20, 245.
CLASTRE, J. (1958). — Thèse, Bordeaux (sous presse).
CLASTRE, J. et GAY, R. (1950). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 73, 202.
CLASTRE, J., GARRIDO, J. et GAY, R. (1952). — *Arch. orig. C. N. R. S.*, n° 327.
CLASTRE, J., GAY, R., HOUSTY, J. et ROMAIN, P. (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 301.
COCHRAN, W. (1951). — *Acta Cryst.*, 4, 81.
CRICK, F. H. C. et MAGDOFF, B. S. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 901.
DITTMAR (1885). — *Ber. dtsh. chem. Gesellsch.*, 18, 1612.
DUQUENOIS (1946). — *Bull. Soc. chim.*, 13, 425.
ELLER, G. v. (1951). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 232, 2333.
GAY, R. (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1330.
GAY, R. et CLASTRE, J. (1953). — *J. Phys. Radium*, Fr., 14, 53.
GROTH (1919). — *Chem. Kryst.*, Leipzig, 5, 590.
KITAMURA (1938). — *J. Pharm. Soc. Jap.*, 58, 86.
KITAMURA (1939). — *Bull. Soc. chim.*, 287.
KITAMURA (1940). — *Bull. Soc. chim.*, 59.
KNORR (1884). — *Ber. dtsh. chem. Gesellsch.*, 2037.
KNORR (1887, a). — *Ann. Chem.*, Dtsch., 238, 203.
KNORR (1887, b). — *Lieb. Ann.*, 238, 160.
LAUNAY, M. (1955). — Diplôme Études Supérieures, Poitiers.
LEBEAU et COURTOIS (1946). — *Traité de pharmacie chimique*, 3, 3234.
MICHAELIS (1902). — *Lieb. Ann.*, 320, 1.
PATTERSON (1934). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 46, 372.
ROSANOW (1923). — *Chem. Zbl.*, Dtsch., 3, 1080.

- TABOURY, F. J. et BOUREAU, L. (1945, a). — *Bull. Soc. chim.*, 12, 594. VALYASHKO, N. A. et BLIZNYNKOV, V. I. (1941). — *J. Gen. Chem.*, U. R. S. S., 2, 231 et 559.
- TABOURY, F. J. et BOUREAU, L. (1945, b). — *Bull. Soc. chim.*, 12, 598. WILSON, A. J. C. (1942). — *Nature*, G. B., 150, 152.
- THOMS et SCHNUPP (1923). — *Ann. Chem.*, Dtsch., 434, 300. WILSON, A. J. C. (1949). — *Acta Cryst.*, 2, 318.
- WOOLFSON, M. (1956). — *Acta Cryst.*, 9, 804.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages		Pages
INTRODUCTION	35	la structure sur le plan (001) _{hex} normal à l'axe ternaire et sur le plan (010) _{hex}	43
PREMIÈRE PARTIE. — Techniques expérimentales	37	Chapitre I. — Détermination approchée de la projection de la structure de l'iodo-antipyrine sur le plan (001) _{hex}	43
Chapitre I. — Préparation de la bromo et de l'iodo-antipyrine. Obtention des cristaux	37	Chapitre II. — Détermination approchée de la projection de la structure de la bromo-antipyrine sur le plan (001) _{hex}	46
Chapitre II. — Étude radiocristallographique	37	Chapitre III. — Affinement de la projection de la structure de la bromo-antipyrine sur le plan (001) _{hex}	48
Chapitre III. — Détermination des facteurs de structure observés	38	Chapitre IV. — Étude de la projection de la structure de la bromo-antipyrine sur le plan (010) _{hex}	52
DEUXIÈME PARTIE. — Principes généraux des méthodes utilisées pour la détermination de la structure des iodo et bromo-antipyrine	39	QUATRIÈME PARTIE. — Discussion de la structure	54
Chapitre I. — Correction des facteurs de structure	40	Chapitre I. — Résultats numériques	54
Chapitre II. — Amélioration de la structure	41	Chapitre II. — Discussion de la structure ..	56
TROISIÈME PARTIE. — Étude des projections de		BIBLIOGRAPHIE	59

Contribution à l'étude du gîte de vanadinite d'Herival

PAR G. DURAND (1),

Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Nancy.

Sommaire. — Le gîte de vanadinite d'Herival est étudié dans le but d'en déterminer le mode de formation.

La présence de montmorillonite et de galène conduit à imaginer le processus suivant : la galène s'altère et libère des ions (Pb^{++}) qui sont adsorbés par la montmorillonite, les eaux de ruissellement apportent le (Cl^-) ainsi que des colloïdes humiques ayant eux-mêmes adsorbé des anions vanadiques : la vanadinite se forme au sein de l'argile. La synthèse de ce minéral a été ensuite réalisée à froid par ce processus et la méthode peut être généralisée pour la synthèse d'autres minéraux.

La vanadinite, de formule brute $(\text{VO}_4)_3\text{Pb}_3\text{Cl}$, est un minéral secondaire des gîtes de plomb. On a coutume de la faire dériver de la galène qui fournit le plomb nécessaire à sa formation.

Dans une note aux comptes rendus de l'Académie des Sciences L. et H. Longchambon (1932) décrivent un filon de vanadinite qu'ils ont découvert dans les Vosges. Ils ont remarqué que la vanadinite se trouve engagée dans une argile de remplissage de couleur jaune orangé et qu'elle est d'autre part située sur l'emplacement d'un ancien filon de galène dont on retrouve des traces notables à l'intérieur des concrétions de vanadinite.

Nous avons repris l'étude de ce filon dans le but de déterminer les conditions de genèse de la vanadinite. Les résultats obtenus nous ont incités à faire la synthèse de ce minéral dans des conditions aussi proches que possible de celles de la nature. Le succès de notre tentative nous fait penser que d'autres minéraux secondaires peuvent se former dans des conditions semblables et nous espérons prouver par des travaux ultérieurs que cette hypothèse est exacte.

Étude du filon.

Le filon de vanadinite se trouve dans un massif de granulites très minéralisées et fortement

altérées. La partie que nous avons reconnue occupe d'ailleurs la zone supérieure de la couche de granulites en cet endroit. Les grès permians commencent à quelques dizaines de mètres au-dessus du filon. Ce dernier remonte la colline et disparaît sous une épaisse couche humique. Les eaux de ruissellement, importantes, sont légèrement acides : $\text{pH} = 6$.

Notre étude a principalement porté sur la partie argileuse du filon. Nous avons tout d'abord séparé par supercentrifugation trois phases argileuses de plus en plus fines.

Ces trois phases traitées suivant les techniques classiques d'étude des minéraux argileux se sont révélées comme étant constituées pour une importante partie de montmorillonite saturée d'ions (Pb^{++}) et contenant des sels de plomb en insertion entre les feuillets argileux.

Nous avons en outre remarqué que la montmorillonite de la zone supérieure du filon contenait des colloïdes humiques fixés et que cette fixation entraînait une augmentation sensible des anions vanadiques et phosphoriques fixés sur l'argile.

Wey (1955) ayant montré que les anions phosphoriques ne pouvaient se fixer entre les feuillets de la montmorillonite mais sur les ions Al^{+++} non saturés situés sur les cassures des cristallites, il fallait lier la variation des pourcentages d'anions à la fixation des colloïdes humiques. Ces faits nous ont conduit à émettre une hypothèse de genèse de la vanadinite.

(1) Actuellement : Centre de Recherches pétrographiques et géochimiques de l'Université de Nancy.

Hypothèse de genèse de la vanadinite.

L'origine du plomb de la vanadinite du gîte d'Hérival est incontestablement la galène puisque ce minéral existe encore à l'état de traces notables à l'intérieur des concrétions de vanadinite.

Nous avons pu mettre en évidence le chlorure de plomb comme minéral de transition, en effet on peut l'extraire de la phase argileuse par traitement à l'eau bouillante.

Le vanadium provient, ainsi que H. et L. Longchambon l'ont indiqué eux-mêmes, des grès permians qui surmontent la couche de granulites. On y trouve en effet de l'apatite vanadifère.

Notre hypothèse de genèse tient compte du fait suivant : la montmorillonite joue un rôle fondamental dans la genèse de la vanadinite (Longchambon, Bloch, Durand, 1957).

1° La galène se décompose libérant des ions plomb. Ces ions sont fixés par la montmorillonite de l'argile du filon.

2° Un lessivage par des eaux riches en ions (Cl^-) a permis une concentration au sein de l'argile de chlorure ou oxychlorure de plomb.

3° Les apatites vanadifères des grès permians libèrent des ions vanadiques qui sont tout d'abord fixés par les colloïdes humiques. Ces derniers sont eux-mêmes absorbés par la montmorillonite.

4° Nous avons donc en présence entre les feuillets argileux : les ions (Pb^{++}), (Cl^-) et (VO_4^{---}). Il y a formation in situ de vanadinite.

Ce processus a été confirmé sur un échantillon de vanadinite du Djebel Mahseur. Nous y avons en effet trouvé la présence de montmorillonite en inclusion, cette dernière contenant du plomb adsorbé et de la vanadinite fixée entre ses feuillets.

Nous avons manqué d'échantillons d'autres gisements pour généraliser cette hypothèse mais la synthèse du minéral faite dans les conditions que nous venons d'indiquer permet de la justifier.

Synthèse de la vanadinite.

(Durand, 1957).

1° Nous sommes partis d'une montmorillonite sodique que nous avons transformée en montmorillonite plombifère par échange des

bases. Le produit obtenu était saturé en ions plomb adsorbés à raison de 85 milli-équivalents pour 100 g d'argile séchée à 105° C.

L'apport d'ions (Cl^-) a été fait par traitement avec une solution aqueuse de ClNa . Il se forme alors un chlorure de plomb fixé entre les feuillets de l'argile. Nous avons affaire à un véritable complexe du même type que celui obtenu par J. M. Bloch (1950) pour la « montmorillonite-chlorure d'argent ».

2° Nous avons mis en suspension aqueuse de la terre prélevée dans la couche humique située au-dessus du filon d'Hérival. Après filtration nous avons ajouté dans le liquide des ions vanadiques. (Nous avons eu recours pour cela à un produit commercial courant le métavanadate d'ammonium.)

3° Quelques grammes de la montmorillonite-chlorure de plomb préparée précédemment sont ajoutés à la solution ci-dessus. Il se forme alors lentement un précipité cristallin de vanadinite.

Le minéral de synthèse a été identifié par les rayons X, par les études au microscope et enfin par voie chimique.

Toutes ces opérations ont été effectuées à la température ambiante. La montmorillonite joue un rôle de catalyseur. Pour le prouver nous avons essayé de faire réagir directement le mélange acides humiques + vanadate sur une solution de chlorure de plomb. On obtient alors un précipité d'orthovanadate de plomb et non de vanadinite.

Nous avons en outre vérifié la nécessité de la présence de matières humiques en faisant réagir directement la montmorillonite chlorure de plomb sur une solution aqueuse de vanadate d'ammonium sans matières humiques. Il ne se forme aucun précipité.

Conclusion.

Après avoir étudié le gîte d'Hérival du point de vue de la détermination de la phase argileuse, la présence de montmorillonite saturée d'ions plomb et contenant en outre des sels de plomb insérés entre ses feuillets nous a conduit à la considérer comme un agent important dans la formation de la vanadinite. Enfin la synthèse de la vanadinite réalisée selon notre hypothèse de genèse nous a permis de confirmer cette dernière.

Il nous semble que notre hypothèse de genèse peut s'appliquer à d'autres minéraux secon-

daïres des zones d'oxydation des gîtes métalliques. Nous pensons particulièrement aux minéraux d'uranium. Nous avons d'ailleurs entrepris la synthèse de l'autunite par la mé-

thode indiquée plus haut pour la vanadinite. Nous comptons publier prochainement notre résultat, car il ne nous reste plus qu'à identifier exactement le minéral obtenu.

BIBLIOGRAPHIE

- BLOCH, J. M. (1950). — Thèse Sciences physiques, Nancy.
 DURAND, G. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 244, 2621.
 LONGCHAMBON, H. et L. (1932). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 195, 1395.
 LONGCHAMBON, L., BLOCH, J. M. et DURAND, G. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 244, 1799.
 WEY, R. (1955). — Thèse Sciences physiques, Strasbourg.

Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.
 (1958). LXXXI, 63-5.

Sur la Dumontite de Shinkolobwe (Katanga)

PAR J. THOREAU ET M. VAN MEERSSCHE,

Laboratoire de Minéralogie et Laboratoire de Cristallographie, Université de Louvain, Belgique.

J. PROTAS,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Paris.

Sommaire. — L'analyse chimique d'un échantillon de dumontite montre que la formule de ce minéral rare est : $\text{Pb}_2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; densité : 5,65. La formule chimique et les propriétés optiques sont en bon accord avec celles du minéral initialement décrit. L'étude des diagrammes de Weissenberg (strates hko , hkl , hkl ; hkl , hkl , hkl) montre l'existence d'une macle suivant le plan (100). Les paramètres de la maille sont : $a = 8,16 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $b = 16,73 \pm 0,06 \text{ \AA}$; $c = 7,02 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $\beta = 110^\circ$; $Z = 2$. Groupe spatial : $P2_1$ ou $P2_1/m$.

C'est A. Schoep qui découvrit ce phosphate d'uranium et de plomb parmi des minéraux provenant de Shinkolobwe et proposa pour ce minéral le nom de « dumontite ».

L'échantillon qui fit l'objet des observations de Schoep (1930) semble être perdu et les spécimens subsistants sont apparemment très peu nombreux. Le minéral, qui provenait des parties superficielles du gisement, aujourd'hui épuisées, n'a plus été rencontré en profondeur.

Une circonstance fortuite : la publication d'un album de photos en couleurs de minéraux uranifères (J. F. Vaes et C. Guillemin, 1958) fut l'occasion d'en reprendre l'étude. Il s'agissait de caractériser avec certitude un bel échantillon

figurant dans les collections de l'Université de Louvain sous l'étiquette « dumontite » et qui devait servir à l'illustration.

L'échantillon fut confronté avec des spécimens appartenant à d'autres collections et étiquetés également « dumontite » (1). Ceux-ci révélèrent des propriétés optiques et des spectres X

(1) Nous sommes grandement reconnaissants à M. L. Cahen, d'avoir mis à notre disposition l'échantillon R. G. 2750 du Musée royal du Congo belge à Tervuren et de nous avoir obtenu un échantillon de la collection Stradiot, que M^{me} Stradiot, aidée par M. A. Schoep, a bien voulu nous confier. Le spécimen de Tervuren a dû malheureusement être, en grande partie, sacrifié pour les besoins de l'analyse chimique.

identiques. L'analyse chimique, effectuée sur l'un d'eux, donna un résultat tout à fait conforme à la composition chimique de l'échantillon original décrit par Schoep. La concordance est bonne aussi pour les caractères optiques. Tout doute semble donc levé sur l'identité des divers échantillons que nous venons d'étudier et du minéral original de Schoep.

Nous insistons sur ce fait car, dans une étude récente de Virginia Ross (1956), mention est faite d'un minéral provenant du Katanga et qui est considéré comme identique à la dumontite de Schoep. Or les caractères cristallographiques révélés aux rayons X (type de symétrie, grandeur des paramètres), ainsi que le poids spécifique du minéral étudié à Harvard, sont nettement différents des caractères de nos échantillons.

La dumontite s'associe dans nos échantillons à d'autres phosphates : métatorbernite, parsonsite. Elle se présente en prismes jaunes, généralement aplatis, isolés ou en groupes étoilés, se distribuant sur la surface de la cassure, ou dans les cavités d'une roche poreuse de la « Série des Mines ».

Caractères optiques.

Le minéral est pléochroïque. En éléments minces, teinte jaune d'or suivant l'axe d'allongement et jaune pâle suivant la direction du plan d'aplatissement normale à cet axe.

L'extinction est droite.

Les caractères optiques paraissent révéler une symétrie orthorhombique. C'est au système orthorhombique que Schoep avait rapporté son minéral. Mais on verra plus loin que l'étude aux rayons X indique une symétrie moins élevée, monoclinique. Le plan de symétrie passe par l'axe d'allongement c et est perpendiculaire à la face d'aplatissement (100). L'ellipsoïde optique dirige ses axes suivant la normale au plan de symétrie b et, au moins approximativement, suivant c et suivant l'axe d'aplatissement.

Ces caractères créent l'apparence orthorhombique.

Les indices de réfraction ont été mesurés dans la face d'aplatissement.

Suivant c : $n_{\gamma} (\sim n_y) = 1,87 \pm 0,01$

Suivant b : $n_x = 1,85 \pm 0,01$

L'indice suivant l'axe d'aplatissement ($\sim n_z$) n'a pas été mesuré.

Le plan des axes optiques est perpendiculaire, exactement ou approximativement, à la face d'aplatissement.

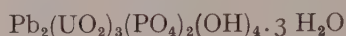
$r < v$, dispersion marquée.

Composition chimique.

Trois analyses effectuées respectivement sur 75, 90 et 65 mg de l'échantillon R. G. 2750 du Musée Royal du Congo belge ont donné les résultats figurant dans le tableau ci-dessous (colonnes I, II, III) :

	I	II	III	IV théorique	Dumontite originale de A. Schoep.
H ₂ O...	5,9	6,1	5,8	5,86	5,78
PbO...	28,5	28,6	28,7	29,05	27,19
UO ₃ ...	—	53,6	54,6	55,85	56,49
P ₂ O ₅ ...	9,2	—	11,8	9,24	8,65 (1)

Le calcul conduit à la formule :



Densité.

La densité a été mesurée, sur la fraction II, au tétrachlorure de carbone, par la méthode hydrostatique. On a obtenu successivement :

5,61 ; 5,70 ; 5,63.

Étude radiocristallographique.

Des diagrammes de Weissenberg, effectués sur plusieurs cristaux, suivant les axes [010] (strates *hol*, *h1l*, *h2l*) et [001] (strates *hko*, *hkl*, *hk2*) montrent l'existence d'une macle suivant le plan (100). L'hypothèse de cette macle n'introduit pas de difficulté dans l'interprétation des propriétés optiques. En effet, un des axes de l'ellipsoïde des indices est confondu avec l'axe b ; un deuxième axe se trouve, au moins approximativement, suivant l'axe c . Dans ces conditions, l'ellipsoïde des indices possède un plan de symétrie situé dans le plan de macle. Celle-ci ne pourra pas être déterminée optiquement.

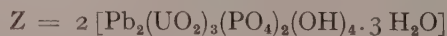
La détermination des paramètres de la maille conduit aux valeurs suivantes (rayonnement K α du cuivre) :

$$a = 8,16 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$b = 16,73 \pm 0,06 \text{ \AA}$$

$$c = 7,02 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\beta = 110^\circ$$



(1) + TeO₃ : 1,01 %.

L'étude des extinctions systématiques donne la condition unique :

oko seulement pour $k = 2n$.

Le groupe spatial serait donc :

P_{21} ou P_{21}/m (1).

Le diagramme de poudres effectué sur l'échantillon R. G. 2750 par la méthode du double monochromateur est traduit dans le tableau ci-contre.

Les intensités ont été estimées visuellement ; d en Å, $\lambda CuK\alpha = 1,5418$ Å :

(1) La question sera étudiée dans un travail sur la structure de la dumontite que prépare l'un de nous (M. Van Meerssche).

d	I	d	I
8,38	m	2,87	m
7,65	m	2,85	f
6,99	m	2,84	f
6,63	m	2,69	mf
6,14	mF	2,66	f
6,08	m	2,63	f
5,66	m	2,60	mf
4,27	FF	2,58	mf
4,20	mF	2,55	mf
4,05	f	2,53	mf
3,92	f	2,45	mf
3,83	m	2,40	f
3,74	mF	2,36	f
3,48	F	2,31	f
3,41	f	2,24	mf
3,31	mF	2,15	m
3,21	f	2,10	m
3,17	ff	2,04	f
3,02	mf	1,949	m
3,00	F.FF	1,914	m
2,95	F.FF		

BIBLIOGRAPHIE

ROSS, V. (1956). — *Amer. Miner.*, 41, 915.

SCHOEP, A. (1930). — *Ann. Mus. Congo belg.*, 1, sér. I.

VAES, J. F. et GUILLEMIN, C. (1958). — *Minéraux d'uranium du Haut-Katanga*, 27 photographies de A. Destas, sous presse.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1958). LXXXI, 65-71.

Revue des espèces minérales nouvelles

PAR C. GUILLEMIN ET F. PERMINGEAT,

B. R. G. G. M., Paris.

ABRÉVIATIONS UTILISÉES :

Chim. — Propriétés chimiques.

Crist. — Propriétés cristallographiques.

Disc. — Discussion.

Étym. — Étymologie.

Gis. — Gisements.

Obs. — Observations.

Opt. — Propriétés optiques.

Phys. — Propriétés physiques.

BIKITAITE

C. S. HURLBUT. — Bikitaité, $Li Al Si_2 O_6 \cdot H_2 O$, a new mineral from Southern Rhodesia. — *Amer. Mineral.*, 42, 792, 1957.

$Li Al Si_2 O_6 \cdot H_2 O$

Crist. — Monoclinique $2/m.P_{21}/m$, $a = 8,63$, $b = 4,95$, $c = 7,64$, $\beta = 114^\circ 34'$. $Z = 2$. Spectre

de poudres : 4,19 (10) ; 3,48 (10) ; 3,40 (10) ; 9,21 (8) ; 7,84 (8) ; 3,22 (8) ; 3,29 (7).

Phys. — Dureté 6. $d = 2,34 \pm 0,04$ (mes.), 2,29 (calc.). Pas de bon clivage. Pas de fluorescence sous l'ultraviolet.

Opt. — Incolore et transparente en petits grains. Biaxe négatif. $2V = 45^\circ$; $n_p = 1,510$, $n_m = 1,521$, $n_g = 1,523$. n_g sur b , n_p à 28° de c . Dispersion $r < v$.

Chim. — L'analyse thermique montre deux phénomènes endothermiques, l'un de 190° à 475° (perte d'eau de type zéolitique), l'autre de 750° à 900° environ (formation de bêta-spodumène). Analyse sur 400 mg par J. ITO :

SiO ₂	55,79
Al ₂ O ₃	26,68
Fe ₂ O ₃	0,07
Li ₂ O.....	6,51
Na ₂ O.....	0,10
K ₂ O.....	0,17
MgO.....	0,33
H ₂ O.....	9,82
	<hr/> 99,47

Le fer est considéré comme impureté. Al remplace partiellement Si, et Mg; le lithium.

Gis. — Pegmatites lithiques de Bikita. Dans de minces fissures et des interstices dans de l'eucryptite finement grenue associée à du quartz.

Étym. — D'après la localité.

CHILDRO-EOSPHORITE

H. STRUNZ. — Childro-Eosphorit, Tavorit und Fairfieldit von Hagendorf. — *Neues Jb. Mineral., Dtsch.*, 4, 78, 1957.



Il s'agit d'un terme de la série childrenite-eosphorite avec un rapport Fe : Mn presque égal à 1. Faciès aciculaire avec les formes (110), (121) et (100). Couleur jaune rougeâtre pâle à brunâtre. Biaxe négatif avec $n_p = 1,644$, $n_m = 1,662$, $n_g = 1,671$. Trouvée dans les pegmatites d'Hagendorf-Süd.

Disc. — Nom inutile, il s'agit d'une eosphorite ferrière.

COMBEITE

Th. G. SAHAMA et K. HYTONEN. — Götzenite and combeite, two new silicates from the Belgian Congo. — *Miner. Mag., G. B.*, 31, 503, 1957.



Crist. — Rhomboédrique ; $a = 10,43$, $c = 13,14$ Å, $Z = 2$. Spectre de poudres : 2,657 (100) ; 2,607 (80) ; 3,304 (70) ; 3,722 (50) ; 3,354 (40) ; 1,861 (40).

Phys. — Cristaux prismatiques trapus de quelques dixièmes de millimètre. Pas de clivage.

Opt. — Incolore. Uniaxe positif. Biréfringence très faible $n_g \simeq n_p = 1,598 \pm 0,002$.

Chim. — Soluble dans HCl dilué à chaud. Analyse :

SiO ₂	49,78
TiO ₂	0,32
ZrO ₂	0,44
Al ₂ O ₃	2,45
Fe ₂ O ₃	1,86
FeO.....	0,54
MnO.....	0,58
MgO.....	0,41
CaO.....	22,68
BaO.....	0,09
SrO.....	0,00
Na ₂ O.....	16,14
K ₂ O.....	1,18
P ₂ O ₅	0,02
CO ₂	0,00
F.....	1,87
Cl.....	0,30
SO ₃	0,19
H ₂ O+.....	1,39
H ₂ O—.....	0,42
	<hr/> 100,66
— O.....	0,86
	<hr/> 99,80

Souvent altérée en un produit ayant une biréfringence plus forte. Uniaxe négatif ($n = 1,56 - 1,57$) avec l'axe parallèle à celui de la combeite.

Gis. — Dans une néphéline du cratère éteint du mont Shaheru (Kivu septentrional, Congo belge) associée à de la götzenite.

Étym. — Dédiée à A. D. COMBE, du Service Géologique de l'Uganda.

GÖTZENITE

Th. G. SAHAMA et K. HYTONEN. — Götzenite and combeite, two new silicates from the Belgian Congo. — *Miner. Mag., G. B.*, 31, 503, 1957.



Crist. — Triclinique. $a = 10,93$; $b = 7,32$; $c = 5,74$ Å. $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Faces observées : (100), (001), ($\bar{1}01$), ($\bar{2}01$), (403). Spectre de poudres : 3,100 (100) ; 2,986 (100) ; 1,911 (50) ; 2,648 (40) ; 2,511 (25) ; 1,690 (25).

Phys. — Cristaux prismatiques atteignant 0,5 mm. Clivages (100) parfait, (001) bon. $d = 3,138$.

Opt. — Incolore en lame mince. Biaxe positif : $2V = 52^\circ$. $n_p = 1,660$, $n_m = 1,662$, $n_g = 1,670$.

Dispersion forte. L'axe b (axe du prisme) est à 29° du plan des axes optiques. Sur (010) l'extinction n'_g est à 58° de la trace de l'axe c , dans l'angle β obtus.

Chim. — Soluble dans HCl dilué à chaud. Se décompose et devient isotrope à 955° , chimiquement apparentée à la rinkite. Analyse :

SiO ₂	32,50
TiO ₂	9,72
Al ₂ O ₃	4,26
Fe ₂ O ₃	0,35
FeO.....	0,45
MnO.....	0,07
MgO.....	0,29
CaO.....	41,80
BaO.....	0,09
SrO.....	0,00
Na ₂ O.....	4,85
K ₂ O.....	0,14
P ₂ O ₅	0,01
CO ₂	0,00
F.....	8,33
Cl.....	0,15
SO ₃	0,19
H ₂ O+.....	0,26
H ₂ O—.....	0,14
	103,60
— O.....	3,54
	100,06

Gis. — Dans une néphéline du cratère éteint du mont Shaheru (Kivu septentrional, Congo belge), associée à de la combeite (n. sp.).

Étym. — Dédicée à l'explorateur allemand, comte G. A. VON-GÖTZEN.

KIRSCHSTEINITE

Th. G. SAHAMA et K. HYTONEN. — Kirschsteinite, a natural analogue to synthetic iron monticellite, from the Belgian Congo. *Geol. Mag., G. B.*, 31, 698, 1957.



Crist. — Orthorhombique. $a = 4,859$, $b = 11,132$, $c = 6,420$ Å. Spectre de poudres : 2,9492 (100), 2,6798 (85); 2,6040 (80); 3,658 (70); 1,8304 (60).

Phys. — Ressemble à l'olivine. $d = 3,434$.

Opt. — Verdâtre clair. Incolore en plaques minces. Biaxe négatif $2V = 51^\circ$ (mes.). $n_p = 1,689$ (sur b), $n_m = 1,720$ (sur c), $n_g = 1,728$ (sur a).

Chim. — Analyse :

SiO ₂	32,71
TiO ₂	0,23
Al ₂ O ₃	0,26
Fe ₂ O ₃	0,66
FeO.....	29,34
MnO.....	1,65
MgO.....	4,95
CaO.....	29,30
Na ₂ O.....	0,34
K ₂ O.....	0,36
P ₂ O ₅	0,07
H ₂ O+.....	0,25
H ₂ O—.....	0,06
	100,18

Ce qui correspond en molécules à : 69,4 % CaFeSiO₄ (excès de 3,7 % Fe₂SiO₄), 4,3 % Ca Mn SiO₄ et 22,6 % CaMgSiO₄. Le minéral est une kirschsteinite magnésifère, le nom étant appliqué au terme extrême de la série monticellite-kirschsteinite.

Gis. — Dans une lave à mélilite et néphéline recueillie dans le cratère éteint du mont Shaheru (Kivu septentrional, Congo belge). La lave contient : clinopyroxène, mélilite, néphéline, kalsilite, götzenite (n. sp.), sodalite, kirschsteinite (n. sp.), combeite (n. sp.), magnétite, pérovskite, apatite, hornblende brune, biotite et un minéral non encore déterminé.

Étym. — Dédicée au géologue allemand E. KIRSCHSTEIN, qui fut un des premiers à étudier la région volcanique du Kivu septentrional.

META-KIRCHHEIMERITE

K. WALENTA. — Die sekundären Uranmineralien des Schwarzwaldes. Vorläufige Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Kristallchemie der Technischen Hochschule Stuttgart, p. 27, 1958.



Crist. — Les raies principales du diagramme de Debye-Scherrer sont : 8,55 (10); 5,07 (6); 4,30 (6); 3,94 (3); 3,56 (10); 3,41 (5); 3,00 (6); 2,52 (5); 2,27 (4); 2,15 (4); 1,787 (4); 1,607 (4); 1,570 (2).

Phys. — En croûtes et enduits de couleur rose pâle qui se montrent formés par des agrégats aciculaires et des cristaux tabulaires ($\leq 0,05$ mm). Clivage (001) excellent. Éclat nacré sur le clivage. $D = 2$ à $2,5$. $d \geq 3,33$.

Opt. — Uniaxe à biaxe négatif avec $2V$ com-

pris entre 0 et 20°. Couleur jaune verdâtre à incolore. Non pléochroïque.

$$n_e = 1,617 \pm 0,002$$

$$n_o = 1,644 \pm 0,002$$

Chim. — L'analyse microchimique montre la présence de Co, U et As comme éléments principaux avec une faible proportion de Fe et des traces de Ni. Diagramme de poudre et propriétés optiques montrent qu'il s'agit d'un membre du groupe méta.

Gis. — Trouvé sur les haldes du Sophia-Stollen à Wittichen sur la pechblende avec méta-kahlerite, novacekite, méta-sandbergerite, minéral E et érythrite.

Étym. — En l'honneur du prof. F. KIRCHHEIMER, Président du Geologischen Landesamtes de Bade-Württemberg.

Disc. — Il serait nécessaire de connaître autrement que par une analyse qualitative les proportions relatives de fer et de cobalt dans le minéral. Signalons que FAIRCHILD (*Amer. Mineral.*, 14, 265, 1929) a donné les propriétés d'une cobalt-autunite artificielle.

META-SANDBERGERITE

K. WALENTA. — Cf. Méta-Kirchheimerite.



Crist. — Quadratique ? Les principales raies du diagramme de Debye-Scherrer sont : 8,68 (10) ; 5,46 (9) ; 4,36 (9) ; 3,71 (10) ; 3,53 (5) ; 3,27 (6) ; 2,96 (3) ; 2,70 (4) ; 2,41 (4) ; 2,22 (5) ; 2,02 (5) ; 1,676 (5). Le diagramme est analogue à celui fourni par la méta-uranocircite.

Phys. — Cristaux tabulaires à lamellaires, agrégats aciculaires. Formes (001), (100), (110) et (010). Clivage (001) parfait. Jaune, transparente à translucide. $D = 2,5$. $d > 4,0$.

Opt. — Uniaxe à biaxe négatif avec 2V compris entre 0 et 18°. Pléochroïque.

$$n_e = 1,609 \pm 0,002 \text{ (incolore)}$$

$$n_o = 1,641 \pm 0,002 \text{ (jaune pâle)}.$$

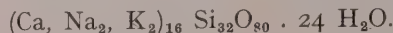
Chim. — L'analyse qualitative montre la présence de Ba, U et As et l'absence de P.

Gis. — Trouvée à Steinbruch par Gasthof Auerhahn (Reinerzau). Mine Anton im Heubachtal près de Schiltach avec métazeunerite et érythrite. Fréquente sur les haldes du Sophia-Stollen à Wittichen avec pechbende.

Étym. Rem. Disc. (Voir Sandbergerite).

MOUNTAINITE

J. A. GARD et H. F. W. TAYLOR. — An investigation of two new minerals : rhodesite and mountainite. — *Miner. Mag., G. B.*, 31, 611, 1957.



Crist. — Monoclinique. $a = 13,51$; $b = 13,10$; $c = 13,51$ Å ; $\beta = 104^\circ$. Spectre de poudres : 2,94 — 6,6 (très fortes) ; 13,1 — 4,67 (fortes).

Phys. — En fibres ne dépassant pas 0,5 mm de longueur. Un clivage prismatique douteux. $d = 2,36$.

Opt. — Blanc. Extinction droite. Signe d'allongement variable. $n_p = 1,504$, $n_m = 1,510$, $n_g = 1,519$, n_m sur b (direction d'allongement).

Chim. — Fond en un verre. La courbe d'analyse thermique montre un crochet endothermique à 332° suivi d'un faible crochet exothermique à 375° et d'un faible crochet endothermique à 735°. Analyse par R. A. CHALMERS :

SiO ₂	58,5
Al ₂ O ₃	néant
FeO	n. d.
CaO	13,4
MgO	0,2
Na ₂ O	7,9
K ₂ O	6,0
H ₂ O	13,4
	99,4

Gis. — Étroitement associée à la rhodesite (n. sp.) de Bultfontein.

Étym. — Dédiée à E. D. MOUNTAIN, Professeur de Géologie à la Rhodes University (Grahamstone, Afrique du Sud).

RHODESITE

E. D. MOUNTAIN. — Rhodesite, a new mineral from the Bultfontein mine, Kimberley. — *Miner. Mag., G. B.*, 31, 607, 1957.

J. A. GARD et H. F. W. TAYLOR. — An investigation of two new minerals : rhodesite and mountainite. — *Miner. Mag., G. B.*, 31, 611, 1957.



Crist. — Orthorhombique $a = 23,8$; $b = 6,54$; $c = 7,05$ Å. Spectre de poudres : 3,07 (très forte) ; 11,8 ; 6,56 ; 3,02 ; 2,89 ; 2,78 Å (fortes).

Phys. — Rosettes de fibres blanches, soyeuses, ne dépassant pas 0,5 mm de longueur. Un clivage

parallèle à l'allongement. Dureté 4 environ. $d = 2,36$.

Opt. — Incolore, blanc, teinté de brun par endroits. Extinction droite. Allongement positif. $n_p = 1,502$; $n_m = 1,505$; $n_g = 1,515$; n_g sur c (allongement) n_m sur a , normal au clivage.

Chim. — Fusible en un verre clair. Donne un gel de silice avec HCl concentré à chaud. Perte d'eau à 110° : 4,14 % entièrement récupérée en 12 heures; à 275° perd toute son eau et la récupère (sauf 1 %) en 8 heures. La courbe d'analyse thermique montre un crochet endothermique à 345° , un autre plus faible à 735° et un faible crochet exothermique à 960° .

- 1) Moyenne de 2 analyses par E. D. MOUNTAIN
- 2) Analyse par R. A. CHALMERS :

	I	2
SiO ₂	61,83	61,6
Al ₂ O ₃	0,29	néant
FeO.....	0,25	néant
CaO.....	14,90	15,1
MgO.....	0,08	néant
Na ₂ O.....	4,93	5,2
K ₂ O.....	5,28	6,0
H ₂ O.....	12,50	12,3
	100,06	100,2

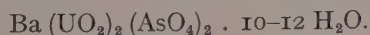
Gis. — Mine de Bultfontein (Kimberley, Afrique du Sud).

Étym. — Dédicée à C. J. RHODES et à la Rhodes University.

Obs. — L'auteur recommande de prononcer « rodzite », mais ceci n'élimine pas la confusion possible avec rhodizite.

SANDBERGERITE

K. WALENTA. — Cf. Méta-Kirchheimerite.



Crist. — Monoclinique ? Les principales raies du diagramme de Debye-Scherrer sont : 8,89 (8) ; 5,12 (8) ; 3,57 (10) ; 2,25 (5) ; 2,11 (5) ; 1,593 (2) ; 1,534 (2) ; 1,204 (2) ; 1,164 (2).

Phys. — Cristaux tabulaires ou lamellaires atteignant un millimètre. Agrégats aciculaires. Formes (001), (100), (110) et (010). Clivages : (001) parfait, (100) et (010) ± nets. Jaune à jaune verdâtre. Poussière jaune pâle à blanchâtre. Transparente à translucide. Éclat nacré sur le clivage. $D = 2,5$. Fortement fluorescente en jaune-vert.

Opt. — Uniaxe à biaxe négatif avec $2V$ compris entre 0 et 20° . Faiblement pléochroïque.

$$n_e = 1,573 \pm 0,002 \text{ (incolore)}$$

$$n_o = 1,605 \pm 0,002 \text{ (jaune pâle)}.$$

Chim. — L'analyse qualitative microchimique montre la présence de Ba, U et As. Le phosphore est absent, ce qui est confirmé par l'analyse spectrale. Le diagramme de poudre de la sandbergerite est très proche de celui de la zeunerite.

Gis. — Trouvé sur les haldes du Schmiedestollen de Wittichen, les cristaux sont souvent étroitement mêlés à la zeunerite et sont accompagnés par de l'érythrite, de l'arséniosidérite.

Étym. — D'après FRIDOLIN VON SANDBERGER (1826-1898).

Rem. — Le nom de Sandbergerite avait déjà été donné par BREITHAUP en 1866 à une variété de tennantite riche en zinc et par HEDDLE à une variété de muscovite.

Disc. — Les rapports avec l'uranocircite sont mal définis. L'emploi du nom sandbergerite, déjà utilisé pour deux autres espèces discréditées, ne se justifie pas. STRUNZ cite dans les *Mineralogische Tabellen*, 3^e éd., p. 253 « Arsen-Uranocircit » hypothétique.

SANS NOM

C. FRONDEL et J. ITO. — Geochemistry of germanium in the oxidized zone of the Tsumeb mine, South West Africa. — *Amer. Mineral.*, 42, 743, 1957.



Crist. — Apparemment hexagonal. $a = 17,76$; $c = 10,89$ Å.

Phys. — Agrégats denses de fibres capillaires.

Opt. — Blanc. Uniaxe (?) positif. $n_p = 1,747$; $n_g \simeq 1,78$.

Chim. — La courbe d'analyse thermique montre un crochet endothermique à 263° (perte d'eau) et un crochet exothermique à 463° (oxydation de Ge²).

PbO.....	63,34
GeO.....	8,18
(Ga ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃)....	0,86
SO ₃	15,06
H ₂ O ⁺	11,35
H ₂ O ⁻	0,21
insol.....	0,56
	99,56

Gis. — Trouvée à la mine de Tsumeb, à la limite entre la zone d'oxydation et la zone des sulfures. Associée à : anglésite, cérusite, mimé-
tite, olivénite, bayldonite, etc...

MINÉRAL D

MINÉRAL E

K. WALENTA. — Cf. Méta-Kirchheimerite.

Phys. — Croûtes et enduits terreux, jaune citron, qui au microscope se montrent formés par des agrégats grenus, aciculaires, les aiguilles pouvant atteindre 15 μ . Clivage facile.

Opt. — L'étude optique montre qu'il s'agit de deux substances différentes :

Minéral D : pléochroïque. $n_p = 1,646$ (incolore) ; $n_g = 1,766 \pm 0,005$ (jaune).

Minéral E : pléochroïque. $n_p = 1,750 \pm 0,01$ (incolore) ; $n_g = 1,845 \pm 0,005$ (jaune).

Chim. — Dans HCl $1/1$ et $\text{NO}_3\text{H } 1/1$, le minéral D se dissout plus rapidement que le minéral E. L'analyse qualitative microchimique montre la présence de Ba, As, U.

Les diagrammes de Debye-Scherrer montrent les raies suivantes :

Minéral D : 8,55 (8) ; 4,75 (5) ; 3,53 (10) ; 2,96 (10).

Minéral E : 5,63 (2), 5,49 (8) ; 4,92 (10) ; 4,35 (2) ; 3,31 (9) ; 3,02 (4) ; 2,88 (4) ; 2,58 (4) ; 2,09 (2) ; 1,901 (7) ; 1,842 (2) ; 1,683 (3) ; 1,666 (3) ; 1,505 (2).

Gis. — Sur les haldes du Sophia-Stoffen à Wittichen, avec pechblende, méta-sandbergerite, méta-kahlerite, méta-kirchheimerite et érythrite.

Étym. — Minéraux E et D, des minéraux d'uranium ayant été provisoirement décrits par

C. FRONDEL, comme minéraux A, B et C (*Amer. Mineral.*, 41, 539, 1956).

Disc. — Il faudrait proscrire absolument les descriptions provisoires afin d'éviter de trouver dans la littérature minéralogique : le minéral E de K. WALENTA ou le minéral C de MACKINTOSH.

SULFURE MANGANEUX β HEXAGONAL

G. BARON et J. DEHYSER. — Sur la présence dans les vases organiques de la mer Baltique du sulfure manganéux β hexagonal. — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 245, 1148, 1957.

β MnS.

Crist. — Hexagonal. Type ZnO. Paramètres : $a_0 = 3,976$, $c_0 = 6,432$.

Phys. — Cristaux microscopiques, prismes hexagonaux bipyramidés, de fort indice.

Chim. — L'analyse par spectrométrie d'émission montre une très forte concentration en manganèse et l'absence de fer. Un microdosage du soufre, effectué sur une prise impure de 2,9 mg, donne S = $27,3 \pm 0,3$ %.

Gis. — Dans deux carottes du Landsortsdjupet, dans des lits roses situés entre 2,15 et 4,45 m en dessous de l'interface eau-sédiment. Ces lits ont une épaisseur variant entre 0,5 et 2 mm et sont distribués d'une manière apériodique dans un sédiment organique qui est formé de quartz, feldspaths, illite, kaolinite.

Le sulfure manganéux β est authigène, car les cristaux ne montrent pas de traces d'usure et, de plus, il s'agit d'une variété instable, peu propice au transport. Il provient sans doute de l'action de bactéries réductrices.

Espèces discréditées

« BATCHELORITE »

D. I. BOTHWELL et A. A. MOSS. — The nature of batchelorite. — *Miner. Mag., G. B.*, 31, 700, 1957.

C'est un schiste à muscovite et non un minéral.

« GALAPEKTITE » = MONTMORILLONITE

G. T. FAUST. — A study of the montmorillonite variety galapektite. — *J. Washington Acad. Sci.*, 47, n° 5, 143 (1957).

L'étude thermique et aux rayons X de la « Galapektite » montre qu'il s'agit d'un membre du groupe de la Montmorillonite, c'est une montmorillonite dioctaédrique typique.

« PILBARITE » = THOROGUMMITE + KASOLITE

R. M. HONEA. — Identity of pilbarite with thorogummite and kasolite. — *Amer. Mineral.*, 42, 908, 1957.

Nouvelles données

DOLOMITE

C. S. HURLBUT. — Zincian and plumbian dolomite from Tsumeb, South West Africa. *Amer. Mineral.*, 42, 798, 1957.

Dolomites (Ca,Pb)(Mg,Zn,Fe,Ca,Mn,Co)(CO₃)₂ contenant 3,23 à 8,74 % ZnO et 0,58 à 4,96 % PbO. L'augmentation de teneur en ZnO abaisse la température du premier crochet endothermique et celle de la teneur en PbO, la température du deuxième crochet.

GRIFFITHITE

G. T. FAUST. — Thermal analysis and X-ray studies of griffithite. — *J. Washington Acad. Sci.*, 45, n° 3, 66, 1955.

L'étude entreprise permet de classer la griffithite dans le groupe de la montmorillonite, alors qu'elle était auparavant considérée comme une chlorite.

LARSENITE

F. G. LAYMAN. — Unit cell and space group of larsenite, Pb Zn SiO₄. — *Amer. Mineral.*, 42, 910, 1957.

Orthorhombique. Pnam ou Pna. $a = 8,23$; $b = 18,94$; $c = 5,06$; $Z = 8$. Se distingue du groupe de l'olivine. Spectre de poudres : 3,19 (10); 3,03; 2,85 (9); 4,87 (7).

LUZONITE - FAMATINITE

R. V. GAINES. — Luzonite, famatinite and some related minerals. — *Amer. Mineral.*, 42, 766, 1957.

Une série de solutions solides complètes existe entre les minéraux quadratiques luzonite et famatinite : 1 $\bar{4}2$ m, $a = 5,290 - 5,38$; $c = 10,465 - 10,76$; 2 [Cu₃(As, Sb)S₄]. Par contre, dans l'énargite la teneur en Sb est limitée.

NOVACEKITE I

NOVACEKITE II

METANOVACEKITE

K. WALENTA. — Cf. Méta-kirchheimerite.

La novacekite sous ses diverses formes hydratées a été trouvée assez fréquemment sur les haldes de Wittichen, du Heubachtal près de Schiltach; l'auteur distingue une phase très hydratée : novacekite I qui ne donne pas de diagramme de poudre.

TCHINGLUSUITE

M. D. DOREMAN. — Sur le nouveau minéral de manganèse, la tchinglusuïte. — *Trudy Miner. Museum, Acad. Sci. U. R. S. S.*, n° 6, 117-121, 1954.

L'auteur décrit un silicate de Mn amorphe, colloïdal, se trouvant en nodules dans des syénites néphéliniques et leurs pegmatites. Il le rapporte à la tchinglusuïte (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 74, 191, 1951) dont il diffère par la composition chimique, notamment par l'état d'oxydation du manganèse qui est presque entièrement sous forme de MnO₂ (MnO dans le minéral type). Une analyse correspond à peu près à la formule : (K,Na)₂O.2 MnO₂.3 SiO₂.0,5H₂O. Après chauffage à 800°, le minéral donne un spectre de braunite.

(Résumé sur traduction de C. KURYLENKO).

URANOSPHERITE

R. BERMAN. — Studies of uranium minerals (XXIII) : torbernite, zeunerite and uranosphe-rite. — *Amer. Mineral.*, 42, 905, 1957.

Spectres de poudres : 3,16 (10); 5,25; 1,97; 1,83 (8); 3,87; 3,47; 1,90 (7).

COURTES NOTES

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 72-3.

Sur la composition de quelques vases méditerranéennes

PAR W. D. NESTEROFF

Laboratoire de Géographie Physique, Sorbonne.

A. HINTERLECHNER (1) et G. SABATIER,

Laboratoire de Minéralogie, Sorbonne.

A l'occasion d'une étude générale des sédiments actuels du golfe de la Napoule (littoral méditerranéen est français), effectuée par l'un de nous (W. D. N.), nous avons entrepris l'examen minéralogique de quelques-uns de ces dépôts. Nous nous proposons d'exposer ici les résultats concernant trois échantillons de vases.

Le fond du bassin méditerranéen est occupé par des vases bleues qui, dans le golfe de la Napoule, remontent, sans solution de continuité, jusqu'à l'isobathe de 30 mètres. Le premier échantillon (a) a été prélevé dans la zone tout à fait littorale, un peu en dessous des fonds de 30 mètres ; le second (b) au milieu du golfe, à 1 mille de la côte, par — 300 mètres ; enfin le troisième (c) en plein large, sur une coupe Toulon-Ajaccio, au point (42°10'2" N, 7°47'6" E Gr.) par 2 700 mètres de fond.

L'étude a porté sur la fraction fine de la vase, passant au tamis de 40 microns. Le calcaire a été dosé chimiquement, au calcimètre Bernard, le quartz par les rayons X (2), après décalcification. L'argile forme le reste de l'échantillon. Les proportions de ces trois constituants sont données dans le tableau suivant :

	a	b	c
calcaire	20 %	29 %	46 %
quartz	21	18	12
argile	59	53	42

Nous avons identifié les minéraux de l'argile par un examen aux rayons X à l'aide d'un diffractographe à compteur (rayonnement K α du cuivre).

D'une façon générale toutes les vases examinées présentent l'association chlorite-illite. C'est le cas, notamment, des échantillons (b) et (c). Aux petits angles l'illite se manifeste par la raie habituelle à 10 Å ; on reconnaît la chlorite aux deux raies à 14 et 7 Å (fig. 1, courbe 1). Par chauffage à 600°C la raie à 14 Å, faible dans les échantillons bruts, s'intensifie fortement (fig. 1, courbe 2) ; en même temps la raie à 7 Å s'affaiblit, ou disparaît. Ce comportement caractérise les chlorites riches en fer.

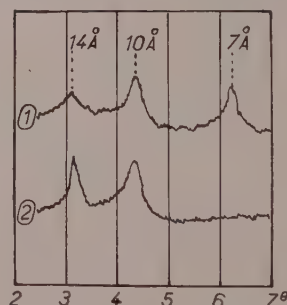


FIG. 1. — Courbes de diffraction de l'échantillon a.
1 : avant chauffage ; 2 : après chauffage à 600°.

Exceptionnellement certains échantillons ne contiennent pas de chlorite ; c'est le cas de l'échantillon (a) (1).

Après décalcification les échantillons ont été

(1) Actuellement Geoloski Zavod, Ljubljana, Yougoslavie.

(2) Selon une méthode mise au point par F. Delbove au Laboratoire de Minéralogie, Sorbonne.

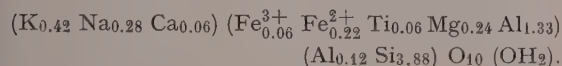
(1) Nous devons insister sur le caractère très particulier de cet échantillon ; toutes les vases voisines contiennent de la chlorite. Il serait donc faux de croire, sur ce seul exemple, qu'en règle générale les vases littorales soient uniquement illitiques.

soumis à l'analyse chimique. L'abondance de la matière organique dans ces vases rend difficile le dosage précis de l'eau ; ces deux constituants ne figurent pas dans le tableau suivant.

	a	b	c
SiO ₂	67.6	55.2	58.7
dont quartz.	26	25	22
Al ₂ O ₃	13.14	17.64	17.54
TiO ₂	0.88	0.78	0.85
FeO	2.80	5.69	3.20
Fe ₂ O ₃	0.78	0.00	2.79
CaO	0.59	0.61	0.61
MgO	1.74	3.01	2.97
Na ₂ O	1.54	0.85	0.96
K ₂ O	3.47	3.79	3.45
MnO	0.006	0.007	0.008
P ₂ O ₅	0.062	0.096	0.113
S.	0.00	0.00	0.00
	92.6	87.8	91.2

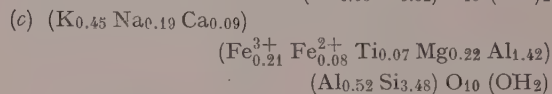
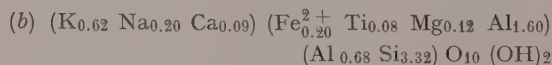
matière organique et eau non dosées.
(Analyste : Saša Kandare.)

Dans le cas de l'échantillon (a), la composition de la phase argileuse illitique se déduit simplement par soustraction du quartz, dosé aux rayons X. La formule structurale de cette illite est la suivante :



Dans le cas des échantillons (b) et (c) on obtient soustraction du quartz par la composition d'un mélange illite-chlorite. On ne peut déduire de cette seule donnée la composition particulière de chaque

minéral. En faisant l'hypothèse que la chlorite possède la forme structurale $(Fe_{2.25}^{2+} Mg_{2.75} Al_{1.00}) (Al_{1.00} Si_{3.00}) O_{10} (OH)_8$, qui représente une composition chimique moyenne pour ce minéral, on obtient les formules structurales suivantes pour l'illite de nos deux échantillons :



Dans la même hypothèse, on trouve pour les proportions relatives en poids de l'illite et de la chlorite :

	b	c
illite	79 %	88 %
chlorite	21	12

Du fait que la chlorite est relativement peu abondante dans ces échantillons, les mêmes calculs effectués en adoptant une autre hypothèse sur la composition chimique de ce minéral, conduiraient à des résultats sensiblement identiques.

Aux formules structurales ci-dessus, il correspond des illites typiques différentes des glauconies par une teneur nettement plus élevée en aluminium octaédrique. De plus le nombre des atomes Na, K et Ca situés entre les feuillettes est voisin de l'unité ; il s'agit donc d'illites véritables très éloignées du pôle montmorillonite.

En résumé les vases étudiées ici sont constituées, pour moitié environ, de quartz et de calcaire, associés à une argile essentiellement illitique.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 73.

Présence d'or natif dans le gîte plombifère du Huelgoat (Finistère)

PAR L. CHAURIS et J. GEFFROY,
Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris.

En 1955, l'un de nous a recueilli, aux anciennes mines du Huelgoat (Finistère), un échantillon contenant de l'or natif. Cet échantillon provient d'un tas de minerai situé près de la galerie d'écoulement principale. Il s'agit d'une brèche de quartz blanc, en fragments anguleux, dans la venue à quartz (peu abondant), pyrite, blende, galène, chalcopryrite et cuivre gris, qui constitue le minerai normal du Huelgoat.

Ce quartz blanc ancien est exempt de minérali-

sation B. G. P. C., mais nous y avons observé localement une inclusion longue de 0,2 mm d'or natif, sans contour caractéristique.

Ce fait atteste, au Huelgoat, la présence d'une venue quartzreuse ancienne aurifère (peut-être très réduite d'ailleurs). La venue B. G. P. C., de type nettement mésothermal, n'a jamais présenté par elle-même, à notre connaissance, de mispickel ou d'autres porteurs d'or éventuels.

BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 74-8.

Géologie du granite, par E. RAGUIN (préface par Ch. E. WEGMANN) éditeur : Masson, Paris, 1957, 2^e édition, 1 vol., 275 pages, 51 figures, 170 × 250, prix : 2 600 fr.

Dans cette deuxième édition de sa classique *Géologie du Granite*, l'auteur conserve le plan général de sa première édition mais il en a développé les thèmes de telle sorte qu'il s'agit, en réalité, d'un livre nouveau. Le but de cette étude approfondie est de faire connaître au lecteur tout ce que l'observation du terrain peut lui apprendre sur le mode de gisement du granite, sur son origine et sur le rôle qu'il joue dans la constitution de l'écorce terrestre. Cette conception essentiellement géologique est étoffée plus subsidiairement par des arguments d'ordre pétrographique ou géochimique.

Les têtes de chapitre sont les suivantes :

I. Généralités. — II. Constitution du granite. — III. Les massifs circonscrits. — IV. Les granites d'anatexie. — V. L'assimilation. — VI. L'auréole. — VII. Structure géométrique des massifs. — VIII. Différenciation des granites. — IX. Satellites filoniens. — X. Altération et écrasement. — XI. Granitisation et métamorphisme. — XII. Granite et orogénie. — XIII. Granite et volcanisme. — XIV. Métallogénie granitique. — XV. Radioactivité du granite. — XVI. Le granite dans l'écorce terrestre. — XVII. Le problème de la formation et de la mise en place du granite.

Cet ouvrage, objectif et fortement documenté, vient à son heure pour faire connaître, aux géologues et aux minéralogistes, l'état d'un problème que les importantes découvertes, faites au cours de ces dernières années, ont profondément bouleversé. Les spécialistes de la pétrologie du granite y trouveront de nombreuses suggestions nouvelles. Cette œuvre longuement méditée sera utile aussi bien pour l'enseignement que pour la recherche.

J. JUNG.

Glacial and Pleistocene Geology, par R.F. FLINT, éditeur : J. Wiley, New York, 1957, 1 vol., 553 pages, 5 planches, 142 figures, 51 tables, 155 × 235, prix : \$ 12,50.

Initialement l'auteur se proposait de réviser son ouvrage bien connu *Glacial Geology and the Pleistocene Epoch* (1947) mais les résultats obtenus ces dernières années sont si nombreux et si importants que l'auteur a préféré présenter un nouveau livre plutôt qu'une révision de l'ancien. La première partie est un exposé des méthodes particulières d'analyse du Pléistocène. Ainsi, huit chapitres sont consacrés à l'étude des glaciers (origine, mouvement, régime et distribution) et des formes d'érosion, de transport et d'accumulation glaciaires (tills, moraines, drifts). Les chapitres suivants concernant l'étude des sols, des phénomènes périglaciaires, des pollens et des fluctuations des niveaux marins ont été considérablement développés. La seconde partie de l'ouvrage décrit la stratigraphie détaillée du Pléistocène d'Amérique et d'Europe. L'auteur a coordonné les résultats obtenus (866 références) et il présente de nombreuses tables de corrélation très utiles, bien que celles-ci puissent être ultérieurement modifiées. Le problème discuté de l'âge et de la répartition des faunes et des flores est ensuite envisagé.

Toutes ces données jusqu'alors dispersées dans des revues spécialisées se trouvent ainsi rassemblées pour former un ensemble homogène et complet. Par ses qualités de synthèse, sa présentation claire, ses illustrations abondantes et bien choisies, cet ouvrage constitue l'un des meilleurs à ce sujet.

R. BROUSSE.

Geoquímica, extrait du vol. II : « La materia y la energia » de Enciclopedia Labor, par R. CANDEL VILA, éditeur : Editorial Labor, Barcelone, 1956, 1 vol., p. 549-600, 40 figures, 185 × 255.

Après avoir rappelé les relations de la Géochimie avec les autres sciences, l'auteur étudie la composition chimique de la terre, des météorites et des corps cosmiques, nébuleuses et étoiles, examine la fréquence des éléments chimiques et définit le Clarke.

Le second chapitre est consacré à la concentration et à la dispersion des éléments chimiques.

On y signale les associations géochimiques caractéristiques de la croûte terrestre : éléments des zones superficielles, des magmas acides et basiques et des filons métallifères.

Pour terminer l'auteur étudie les principaux processus géochimiques. Il distingue avec Fersmann quatre étapes dans la cristallisation d'un magma silicaté : étape magmatique, pegmatitique, pneumatolytique et hydrothermale. Il considère enfin toujours d'un point de vue géochimique, sédimentation, métamorphisme et granitisation.

S. CAILLÈRE.

* *

Cristaloquímica, extrait du Vol. II : « La materia y la energía » de Enciclopedia Labor, par R. CANDEL VILA, éditeur : Editorial Labor, Barcelone, 1956, 1 vol., p. 735-825, 120 figures, 185 × 255.

On trouve, tout d'abord, une théorie de la structure cristalline. Après avoir évoqué la représentation donnée par Huyghens en 1690, pour expliquer le clivage et la double réfraction de la calcite, première tentative pour relier les propriétés physiques du cristal à sa structure, l'auteur rappelle la théorie des décroissements de Haüy, résume la théorie réticulaire de Bravais qui a conduit à la notion des 32 classes de symétrie. Il montre comment Sohncke, puis Schonflies, V. Fedorov et Barlow généralisant les conclusions de Bravais, en introduisant deux éléments de symétrie supplémentaires (axes hélicoïdaux et miroirs avec glissement) établirent la théorie des 230 groupes de symétrie des réseaux cristallins. Enfin il relate l'expérience de Laue qui confirmant la théorie réticulaire rend possible l'étude de la structure atomique des cristaux à l'aide des rayons X.

Le chapitre II comprend un exposé des méthodes expérimentales les plus modernes utilisées pour déterminer la structure de l'état solide : rayons X, rayons γ , diffraction des électrons et des protons.

Une grande partie du chapitre suivant est consacrée à l'étude des états mésomorphes de la matière : cristaux liquides.

Dans le dernier chapitre l'auteur définit les différents types de liaisons, la coordinance, les rayons atomiques et ioniques. Il décrit les divers types de structures cristallines :

1° des composés hétéropolaires : isodesmiques, anisodesmiques et mésodesmiques parmi lesquels se définissent les structures à tétraèdres indépendants, en anneaux, en chaînes, en feuillets et à trois dimensions,

2° des composés homopolaires.

S. CAILLÈRE.

* *

Geognosia, I. Mineralogia, extrait du Vol. I : « El Universo y la tierra », de Enciclopedia Labor par R. CANDEL VILA, éditeur : Editorial Labor, Barcelone, 1955, 1 vol., p. 589-796, 416 figures, 185 × 255.

Dans un premier chapitre consacré à la morphologie des cristaux, l'auteur considère d'abord les propriétés du milieu cristallin en général, puis le cristal isolé. Il donne sous forme de tableaux pour les 32 classes de symétrie, soit une représentation stéréographique des éléments de symétrie, soit une forme type, soit un cristal choisi généralement parmi les espèces les plus fréquentes.

Il envisage ensuite les agrégats de cristaux : associations quelconques dans les druses et les géodes, agrégats parallèles, macles par juxtaposition et par pénétration, enfin groupements réguliers d'espèces différentes.

Un second chapitre traite des propriétés physiques, propriétés mécaniques, cohésion, dureté, clivage, déformations plastiques. On trouve également des considérations sur la photoluminescence, illustrée d'une planche en couleurs, les propriétés magnétiques et électriques (piézoélectricité). L'auteur y étudie en détail les propriétés optiques et décrit les différents types de microscope polarisant, destinés à l'étude des corps transparents et des minéraux opaques.

Dans un paragraphe intitulé « Optique des rayons X » il rappelle l'expérience de Laue, la loi fondamentale de Bragg et donne à titre d'exemple le schéma de quelques structures établies grâce à l'emploi des rayons X.

Le troisième chapitre concerne les propriétés chimiques, corrosion, isomorphisme et polymorphisme.

Enfin dans le dernier chapitre, de beaucoup le plus important, puisqu'il comporte une centaine de pages, les principales espèces minérales sont décrites groupées selon leur mode d'association dans le milieu naturel : minéraux des roches acides, des roches basiques et métamorphiques, constituants des minerais non métalliques et métalliques et enfin les composés du carbone.

On y trouvera des macrophotographies d'échantillons particulièrement typiques, des microphotographies faites en lumière transmise et en lumière réfléchie, ainsi que deux très belles planches en couleurs, dont l'une groupe une série de pierres précieuses.

Cet ouvrage, ainsi que les deux fascicules du même auteur analysés plus haut, sont des mises au point tenant compte des travaux les plus récents. D'une présentation excellente, ils sont remarquablement illustrés et intéresseront certainement les amateurs de minéralogie, les étudiants et même les spécialistes.

S. CAILLÈRE.

* *

Dislocations and mechanical properties of Crystals, par FISHER, JOHNSTON, THOMSON et VREELAND, éditeur : John Wiley and sons, New-York, 1957, 1 vol., 634 pages, 308 figures, 155 × 235, prix : \$ 15.00.

L'étude des dislocations s'est considérablement développée au cours des dernières années : le nombre d'ouvrages parus récemment sur cette question en témoigne. Introduites tout d'abord comme de simples interprétations théoriques, elles ont largement dépassé ce stade et leur existence a été parfaitement démontrée.

Dislocations and mechanical properties of crystals, qui vient de paraître chez Wiley, fait le point des dernières connaissances acquises dans ce domaine : ce n'est pas un ouvrage destiné à des étudiants ou des chercheurs désirant s'initier à la théorie des dislocations ; au contraire, il s'adresse aux spécialistes. Fisher, Johnston, Thomson et Vreeland y ont rassemblé l'ensemble des communications présentées à un congrès international sur les dislocations qui s'est tenu du 6 au 8 septembre 1956 à Lake Placid, N. Y., U. S. A.

L'ouvrage est divisé en huit chapitres. Le premier, qui est consacré à l'observation directe des dislocations, est certainement la partie la plus remarquable ; les méthodes les plus récentes y sont exposées de façon très complète. Elles sont devenues fort nombreuses et s'appliquent à des matériaux très divers : marquage au cuivre (silicium), microscopie électronique (travaux de P. B. Hirsch), décoration par l'argent ou le sodium (halogénures alcalins et halogénures d'argent), figures d'attaque (à froid sur le fluorure de lithium, à chaud sur l'argent et différents alliages) etc... Beaucoup de très belles photographies accompagnent le texte. Ces travaux fournissent la confirmation directe de travaux théoriques antérieurs et apportent une abondante moisson de résultats expérimentaux.

Les parties suivantes sont consacrées au rôle des dislocations dans les propriétés mécaniques des cristaux : déformation de monocristaux purs, étude des alliages, phénomènes de fatigue, etc... Viennent ensuite, un chapitre sur la théorie des dislocations (dans l'ensemble peu abordée) et un sur les poils et les cristaux minces. L'ouvrage se termine par cinq articles sur le dommage des radiations.

Ce livre, bien présenté et très bien illustré, intéressera tous ceux qui veulent se tenir au courant des derniers progrès réalisés dans l'étude des dislocations.

A. AUTHIER.

* * *

Chimie Minérale. I. Généralités, Gaz rares, Hydrogène, Halogènes, Familles de l'oxygène, de l'azote et du carbone, par L. HACKSPILL, J. BESSON, A. HEROLD, éditeur : Presses Universitaires de France, Paris, 1958, 1 vol., 884 pages, 136 figures, 135 × 185, prix : 3 600 fr.

Ce ne sont pas seulement des souvenirs agréables que les cours de Chimie minérale ont laissé aux hommes de notre génération ; le caractère apparemment imprévisible des propriétés de chaque élément, l'aspect « recette de cuisine » de beaucoup de préparations y étaient certainement pour beaucoup.

Aussi le trait le plus remarquable de l'ouvrage analysé ici est-il qu'on le lit sans ennui et même avec plaisir. Ce sentiment est dû pour une bonne part, à son extrême concision ; tout y est dit, mais avec le moins de mots possible. D'autre part, des notions générales, présentées dès le début, tel que le degré d'oxydation d'un élément dans une combinaison, introduisent ordre et clarté dans une masse de faits que nous avons connus à l'état de chaos.

Il est aussi agréable pour un minéralogiste de voir la place prise par ses propres méthodes dans les progrès de la chimie minérale, place que les auteurs ont justement soulignée. Qu'il s'agisse des variétés allotropiques, des si curieux composés d'inclusion, comme les hydrates de gaz rares, et de tant d'autres combinaisons solides, que pourrait faire de sérieux le chimiste sans l'aide de la cristallographie ? Par contre, la plupart des minéralogistes seront surpris d'apprendre qu'il existe une « règle générale de nomenclature minéralogique » qui oblige à appeler « galénite » la galène (p. 837).

Les valeurs numériques très nombreuses paraissent avoir été revues avec le plus grand soin et malgré une lecture attentive nous n'avons relevé qu'une seule erreur : p. 153, nous apprenons que la température critique de l'eau est de 365° C alors que quelques pages plus loin un tableau donne la valeur exacte.

Le volume comprend les chapitres suivants :

I. Structure de la matière et classification périodique des éléments. — II. Liaison chimique et valence. — III. Notions sommaires de cristallographie géométrique et physique. — IV. Air, oxygène, gaz rares. — V. Eau et hydrogène. — VI. Ozone et eau oxygénée. — VII. La famille des halogènes (Groupe VII a). — VIII. La famille de l'oxygène (Groupe VI a). — IX. La famille de l'azote (Groupe V a). — X. La famille du carbone (Groupe IV a).

Au total, il s'agit d'un livre appelé au plus grand succès tant auprès des étudiants que de ceux qui ont besoin d'avoir à portée de la main une documentation bien faite sur la chimie minérale. C'est une raison de plus pour regretter vivement que l'éditeur n'ait pas cru devoir suivre l'exemple de tous ses confrères étrangers et présente non relié, un ouvrage de cette épaisseur (et de ce prix) ; tel qu'il est vendu, le livre est destiné à devenir une ruine après quelques mois d'usage intensif.

G. SABATIER.

* * *

Chimie Physique, par W. J. MOORE, traduit par H. Aberdam, éditeur : Dunod, Paris, 1957, 1 vol., 791 pages, 206 figures, 160 × 250, prix : 4 800 fr.

L'ouvrage, de présentation agréable, est un tableau d'ensemble de tout ce que l'on doit savoir sur la chimie-physique.

Il comprend les chapitres suivants :

I. Description des systèmes physico-chimiques. — II. Le premier principe de la thermodynamique (dit de « la conservation de l'énergie »). — III. Le second principe de la thermodynamique (dit « Principe de Carnot »). — IV. La thermodynamique et l'équilibre chimique. — V. Changements d'état. — VI. Solutions et équilibres entre phases. — VII. La théorie cinétique. — VIII. La constitution de l'atome. — IX. Physique et chimie nucléaires. — X. Ondes et corpuscules. — XI. La structure des molécules. — XII. Statistique chimique. — XIII. Les cristaux. — XIV. États condensés de la matière autres que l'état cristallin (liquide, etc...). — XV. Électrochimie. — XVI. Les phénomènes de surface. — XVII. La cinétique chimique. — XVIII. Photochimie et chimie des radiations.

Chaque chapitre est accompagné d'une série de problèmes et d'une bibliographie sommaire concernant à la fois des ouvrages généraux et les articles fondamentaux.

L'ensemble constitue donc un précis qui trouvera place dans la bibliothèque d'un étudiant d'un niveau déjà élevé; ce sera aussi un excellent memento pour le chercheur qui a besoin de retrouver quelques renseignements hors de sa spécialisation.

Comme il est inévitable dans un ouvrage de cette étendue, les diverses parties sont traitées avec une maîtrise un peu inégale. Le chapitre sur les cristaux qui a fait l'objet d'un examen plus attentif de notre part, souffre un peu d'une certaine ambiguïté dans l'emploi des termes : classe, système et réseau.

Mais il s'agit là d'imperfections légères et l'on sera toujours heureux d'avoir à portée de sa main un ouvrage aussi solide que bien documenté.

A. RIMSKY.

* *

Crystal structures, supplément n° 3, par R. W. G. WYCKOFF, éditeur : Interscience publishers, New York, 1958, 400 pages, 210 × 260.

Il vient de sortir, en librairie, des suppléments aux trois volumes parus respectivement en 1948, 1951 et 1953, où l'auteur rassemble tous les renseignements concernant les propriétés cristallographiques et les structures atomiques déterminées à partir de la diffraction des rayons X. Ces volumes sont bien connus de ceux qui s'intéressent à l'aspect physicochimique des substances cristallisées. Ils se rapportent respectivement, les deux premiers

aux composés de la chimie minérale, à l'exclusion des silicates, classés suivant la complexité de leur formule chimique (la fin du second volume comprend les composés organiques aliphatiques) et le troisième les composés inorganiques complexes, les silicates, les corps organiques dérivés du benzène, alicycliques et hétérocycliques.

Le lecteur qui aborde pour la première fois ces volumes marque quelque hésitation; mais rapidement il tire le plus grand profit de ces tables où se trouve condensé un très grand nombre de résultats, où sont rapprochées les substances présentant les mêmes arrangements des atomes. Les composés isostructuraux se retrouvent immédiatement.

Chacun des chapitres se rapporte à une classe de composés dont la formule chimique comprend le même nombre d'atomes, par exemple les composés $R_m X_n$, et comprend une partie de texte avec la description des structures atomiques typiques, une partie de tables, une partie d'illustrations particulièrement claires et enfin une partie bibliographique.

La présentation de ces trois volumes est tout à fait originale, car ils sont composés de feuillets facilement détachables; et l'auteur publie régulièrement des feuillets soit de supplément, soit de remplacement, de sorte que ces volumes de tables numériques et bibliographiques sont remis constamment à jour.

Il s'agit cette fois du supplément III particulièrement copieux puisqu'il forme un volume de plus de 400 pages que les lecteurs devront remettre à leur place dans les 2 premiers volumes. Ce supplément se rapporte aux éléments chimiques, aux substances de forme RX , RX_2 , $R_m X_m$, $R (MX_2)_n$, $R_n (MX_3)_p$, $R_n (MX_4)_p$.

Il faut à l'auteur beaucoup de science pour réaliser un travail aussi difficile. Les nombreux travaux concernant les structures atomiques des cristaux ne sont pas toujours clairement décrits; les axes cristallographiques de référence pour des substances isostructurales ne sont pas toujours les mêmes. L'auteur doit donc souvent traduire les données des auteurs sous une même forme pour mettre en évidence les analogies.

On pourrait croire qu'il est fastidieux de placer les nouvelles feuilles du supplément à leur bonne place dans les précédents volumes. En réalité, c'est une besogne rapidement faite; et le grand avantage, sur les autres formes de tables bibliographiques, c'est que l'on n'a à manipuler qu'un seul volume pour une substance donnée et non à consulter des volumes annuels qui finissent par faire une collection importante.

Nous devons nous réjouir que R. W. G. Wyckoff continue à publier régulièrement ses tables si utiles.

J. WYART.

* *

Précis de pétrographie, Roches sédimentaires, métamorphiques et éruptives, par J. JUNG, éditeur : Masson, Paris, 1958, 1 vol., 314 pages, 160 figures, 20 planches hors-texte, 180 x 250, prix : broché : 3 600 fr. ; cartonné : 4 600 fr.

Le *Précis de Pétrographie* du professeur Jean Jung comble de la manière la plus heureuse, une lacune fortement ressentie depuis bien des années : l'absence d'un ouvrage didactique de langue française sur la Pétrographie. Ainsi que le titre l'indique, il s'agit d'un ouvrage essentiellement descriptif s'inspirant d'un point de vue naturaliste. Mais, comme le note l'auteur, on ne peut décrire et classer des roches sans connaître leur origine : la description est donc orientée en vue d'expliquer comment ces roches, sédimentaires, métamorphiques et éruptives, ont pris naissance.

Une des idées directrices de ce livre est que la méthode fondamentale de la Pétrographie reste l'observation à l'œil nu et au microscope. Aussi une illustration extraordinairement abondante, soit photographies d'échantillons, soit surtout dessins au trait de plaques minces pour microscope, éclaire à tout instant le texte. Celui-ci, toujours limpide et agréable à lire, s'adapte avec aisance aux théories récentes. Une partie préliminaire minéralogique rappelle les propriétés des principaux minéraux des roches, en insistant sur la structure réticulaire des silicates.

L'ouvrage se divise en quatre parties :

Première partie : Les minéraux des roches. I. Généralités ; II. Structure des silicates ; III. Silicates à tétraèdres isolés ; IV. Silicates à tétraèdres en chaînes ; V. Silicates à tétraèdres en feuillets (Phyllites) ; VI. Silicates à tétraèdres associés en édifices à trois dimensions ; VII. Minéraux autres que les silicates.

Deuxième partie : Roches sédimentaires et roches résiduelles. — Section A : Généralités. I. Le phénomène sédimentaire ; II. Architecture des roches sédimentaires ; III. Tableau général de la classification. — Section B : Les roches détritiques. I. Les conglomérats ; II. Les grès ; III. Les pélites. — Section C : Les roches d'origine chimique et d'origine organique. I. Argiles résiduelles et latérites ; II. Argiles sédimentaires ; III. Les calcaires ; IV. Les dolomies ; V. Les roches phosphatées ; VI. Les roches siliceuses non détritiques ; VII. Les roches ferriques ; VIII. Roches salines ; IX. Les charbons.

Troisième partie : Roches mécaniquement déformées et roches métamorphiques. — Section A : Roches mécaniquement déformées. I. Introduction théorique. II. Schistes ardoisiers et roches cataclastiques. — Section B : Roches métamorphiques. I. Généralités sur le métamorphisme. II. Cornéennes et schistes tachetés. III. Introduction à l'étude des roches cristallophyliennes ; IV. Les ectinites ou schistes cristallins proprement dits ;

V. Les migmatites ou gneiss granitisés ; VI. Roches de type exceptionnel.

Quatrième partie : Roches éruptives. — Section A : Partie théorique. I. Quelques définitions préliminaires ; II. Cristallisation des magmas fondus. III. Rôle des constituants volatils ; IV. Différenciation et assimilation. — Section B : Architecture. I. Débit ; II. Textures ; III. Structures ; IV. Roches pyroclastiques. — Section C : Pétrographie systématique. I. Cadres de la classification ; II. Principe du calcul de la norme ; III. Roches quartziques ; IV. Roches seulement feldspathiques à feldspaths alcalins ; V. Roches seulement feldspathiques ne contenant que du plagioclase ; VI. Roches feldspathiques et feldspathoïdiques ; VII. Roches à feldspathoïdes seulement.

Destiné surtout à l'étudiant avancé, cet ouvrage sera en même temps un précieux vade-mecum pour le spécialiste. Sa clarté, sa présentation attrayante, son caractère moderne, lui assureront très certainement un vif succès.

E. RAGUIN.

Le professeur A. K. Boldyrev (Cristallographe, Minéralogiste et Géologue).

(Complément à la notice parue dans notre Bulletin, 1950, 73, 489-502.)

Vers 1903, l'activité scientifique du jeune cristallographe avait été interrompue pour plusieurs années, car il avait participé à un mouvement révolutionnaire d'étudiants. A. K. Boldyrev fut exclu de l'Institut des Mines de Saint-Petersbourg et envoyé dans le district de Tcherdygne (à 260 km au Nord de Perm) puis ensuite, à Nijny-Tagyl (à 250 km à l'Est de Perm). Durant sa détention, A. K. Boldyrev prépara des abaques très importants pour les cristallographes, indiquant la relation entre la double réfraction des sections principales et la grandeur des angles optiques des minéraux.

A. K. Boldyrev prit une part active à la 17^e session du Congrès géologique de Moscou et après son départ (de l'Institut des Mines de Leningrad, en 1938 ?) N. N. Padourov occupa les chaires unifiées de Minéralogie et de Cristallographie jusqu'en 1942. Dès 1942, ces deux chaires furent confiées au Professeur Wladimir Stépanovitch Sobolev. En 1944, la chaire de cristallographie, séparée de celle de minéralogie, fut confiée au privat-docent I. I. Chafranovsky (qui enseigna à l'Université de Leningrad de 1938 à 1944). En 1946, année du décès de A. K. Boldyrev, I. I. Chafranovsky fut nommé professeur de la chaire de Cristallographie à l'Institut des Mines de Leningrad.

Ces remarques sont dues à l'obligeance du professeur I. I. Chafranovsky.

C. KURYLENKO.

DATES DE PARUTION

du **Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie** :

Nos 1-3... avril 4-6... juillet 7-9... octobre 10-12... janvier

Le Secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.

L'asymétrie de l'ion cuivre bivalent dans des combinaisons du « type NaCl » et du « type Spinel »

PAR C. DELORME.

Laboratoire d'Électrostatique et Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble (1).

II. — ÉTUDE DES SPINELLES M_2CuO_4 ET DE LEURS SOLUTIONS SOLIDES

Sommaire. — Dans une première partie nous avons étudié les déformations quadratiques du réseau NaCl des solutions solides NiO — CuO et CoO — CuO. Nous poursuivons cette étude de l'influence de l'asymétrie de l'ion cuivre bivalent dans le cas du réseau spinelle. Parmi les spinelles M_2CuO_4 que nous passons en revue certains sont nouveaux. Deux sont quadratiques : Fe_2CuO_4 et Cr_2CuO_4 . La déformation quadratique est étudiée en fonction de la substitution d'ions bivalents au cuivre et d'ions trivalents au fer et au chrome. Dans l'étude du système $Fe_{2-x}Al_xCuO_4$ nous considérons les variations d'énergie correspondant aux migrations d'ions. La part d'origine électrostatique peut être aisément calculée en utilisant la méthode que nous exposons dans le chapitre II-I. Certains de nos résultats s'expliquent, selon les hypothèses de Goodenough et Loeb, en supposant des liaisons covalentes « carrées » responsables des déformations quadratiques. Pour conclure nous supposons une asymétrie de l'ion Cu^{++} mais seulement au voisinage d'un métal de transition.

INTRODUCTION.

Nous envisageons dans cette deuxième partie le rôle de l'ion cuivre bivalent dans les composés du type « spinelle ».

Dans le chapitre II-I nous rappelons les propriétés essentielles des spinelles. Nous y exposons une méthode simple du calcul de l'énergie électrostatique d'une maille de spinelle. Cette méthode est appliquée chapitre II-III à l'étude des variations d'énergie dues aux migrations d'ions d'un site à l'autre.

Nous décrivons quelques composés M_2CuO_4 (M : métal trivalent) dont certains sont quadratiques. Dans les chapitres suivants (II à IX) nous étudions l'influence des substitutions ioniques sur la déformation quadratique de

quelques spinelles contenant l'ion cuivre bivalent.

Dans le chapitre II-X nous confrontons nos résultats avec les hypothèses de Goodenough et Loeb.

CHAPITRE II-I

LES SPINELLES — GÉNÉRALITÉS

Structure.

On groupe sous le nom de spinelles de nombreux composés du type M_3O_4 où M représente un ou plusieurs métaux : bivalents et trivalents, monovalents et trivalents, ou bivalents et tétravalents.

Leur structure est celle qu'a décrite W. H. Bragg (1915) pour le spinelle naturel : $MgAl_2O_4$:

(1) Actuellement : Laboratoire de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Grenoble.

groupe d'espace $O_h^7 - F_3 d m$ avec les positions suivantes :

8 ions métalliques en (a) : 0, 0, 0; $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$

16 ions métalliques en (d) :

$$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}$$

32 ions métalliques en (e) :

$$\begin{aligned} u u u; \bar{u} \bar{u} \bar{u}; \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u; \\ \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u; \\ \bar{u} u \bar{u}; \bar{u} \bar{u} u; \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u; \\ \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u; \end{aligned}$$

où $u = \frac{3}{8} + \delta$, $0 < \delta < 0,01$

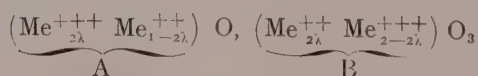
avec les translations $+(0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$

Les ions métalliques peuvent ainsi se répartir sur 2 sortes de sites :

positions (a) : sites tétraédriques ou A,
— (d) : sites octaédriques ou B
il y a dans la maille 16 sites B et 8 sites A.

Par extension, nous décrirons sous le nom de spinelles, certains composés dont la structure dérive de celle décrite ici par une légère déformation.

Si dans un spinelle 2-3 : $Me_2^{+++} Me^{++} O_4$ les ions bivalents occupent les sites A (d'après Barth et Posnjak) le spinelle est *normal*, au contraire il est *inverse* si tous les ions bivalents occupent les sites B. Les états intermédiaires sont décrits par le paramètre λ : *proportion d'ions trivalents sur les sites A*.



Gorter (1954) a classé les spinelles connus selon leur type inverse ou normal et a essayé de classer les ions selon leur préférence pour tel ou tel site.

Pour la plupart des spinelles, on peut déterminer λ au moyen des rayons X en utilisant la méthode décrite par Bertaut (1950) : elle consiste à comparer 2 raies d'intensités moyennes, indépendantes du paramètre d'oxygène δ et variant en sens inverse avec λ . On utilise surtout les raies (400) et (422).

Propriétés magnétiques.

Beaucoup de spinelles possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. La mesure de la saturation au zéro absolu (par une double extrapolation vers $T \rightarrow 0$ et $H \rightarrow \infty$) permet de préciser le degré d'inversion du spinelle. En effet, selon la théorie du ferrimagnétisme de Néel (1948), à condition qu'une quantité suffisante d'ions magnétiques occupent les sites A et les sites B, les moments magnétiques des ions sur les sites A et B sont couplés anti-parallèlement de sorte que leur moment magnétique résultant est par maille :

$$m = |m_A - m_B|$$

m_A = moment magnétique en valeur absolue des 8 sites A,

m_B = moment magnétique en valeur absolue des 16 sites B.

Variations d'énergie.

Les transferts d'ions d'un site A à un site B ou vice versa mettent en jeu des variations d'énergie de nature différente, parmi lesquelles les variations d'énergie électrostatique sont aisément calculables par la méthode suivante :

Calcul de l'énergie électrostatique pour un spinelle quelconque :

L'énergie de Coulomb pour un cristal ionique s'exprime par la formule :

$$(II-1) \quad W = -M (e^2/a)$$

rapportée à une molécule où e est la charge de l'électron, a le paramètre de la maille cubique, et M la constante de Madelung caractéristique du réseau.

Verwey, de Boer et Van Santen (1948) ont calculé M pour un spinelle normal, un spinelle inverse et un spinelle 4-2. Dans chaque cas M est donné pour 4 valeurs du paramètre d'oxygène δ . En ajoutant une correction à la méthode de sommation d'Evjen, les auteurs obtiennent

(pour $\delta = 0$) une bonne concordance avec les résultats de la méthode d'Ewald.

Nous avons repris ce calcul en utilisant une méthode plus générale développée par Bertaut (1952) dont la méthode d'Ewald est un cas particulier. Ainsi nous pouvons exprimer l'énergie électrostatique en fonction des charges q_A et q_B réparties sur les sites A et B et du paramètre δ :

$$W = - (e^2/a) \cdot f(q_A, q_B, \delta)$$

En substituant aux charges ponctuelles du réseau des charges continues n'empiétant pas (de rayon R tel que $2R$ soit inférieur à la plus petite distance interionique) et dont la densité est $f(r)$; Bertaut représente l'énergie électrostatique d'une maille par la série :

$$(II-2) \quad W = \frac{1}{2\pi V} \sum_b \frac{|F(h)|^2}{h^2} |\varphi(h)|^2 - \int_{-\infty}^{\infty} |\varphi(h)|^2 dh \sum_j q_j^2$$

V = volume de la maille

q_j = charges réparties dans la maille

$\varphi(h)$ est la transformée de Fourier de $f(r)$.

Si l'on choisit pour $f(r)$ la forme la plus simple :

$f(r)$ = constante pour $r < R$ et $f(r) = 0$ pour $r > R$

l'expression s'écrit :

$$(II-3) \quad W = \frac{18\pi R^2}{V} \sum_b \rho |F(h)|^2 \left(\frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right)^2 - \frac{3}{5R} \sum_j q_j^2$$

$$\alpha = 2\pi R h.$$

Pour obtenir l'énergie électrostatique d'interaction on retranche de l'énergie électrostatique totale (1^{re} somme) l'énergie propre ou self-énergie (2^e somme sur les charges q_j dans la maille).

1^{re} somme : dans un spinelle la plus petite distance anion-cation est celle séparant un site tétraédrique d'un oxygène :

$$d = \frac{a\sqrt{3}}{8} + a\delta\sqrt{3}.$$

Comme le paramètre : $\delta = u - 0,375$ est toujours positif, nous prendrons pour tous les spinelles :

$$2R = \frac{a\sqrt{3}}{8}$$

h est le vecteur de l'espace réciproque, tel que :

$$h^2 = 1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2.$$

Remarquons que :

$$(II-4) \quad \left(\frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{4} \right)^2 = \left[\frac{d}{d\alpha} \left(\frac{\sin \alpha}{\alpha} \right) \right]^2 = g^2$$

la fonction g est tabulée (1)

$\rho |F(h)|^2$ est le produit, pour une famille de plans (h, k, l) du facteur de multiplicité ρ par le carré du facteur de « structure » :

Considérant le spinelle dans le groupe d'espace O_h^1 centrosymétrique, on remplace dans l'expression du facteur de structure les facteurs de diffraction par les charges ioniques : q_A , q_B et -2 (en unités de charge électronique e). On tabule ensuite l'expression :

$$(II-5) \quad \rho |F(h)|^2 \left(\frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3} \right)^2.$$

Le nombre des termes de la somme est limité à une trentaine ($\alpha \leq 2\pi$). D. H. Templeton (1955) a évalué la correction à appliquer due aux termes négligés suivant la valeur maximum de α ; quand $\alpha_{max} = 2\pi$, la correction est 0,5 % M.

En négligeant les termes en δ de puissance supérieure à 2 on obtient :

$$(II-6) \quad \sum = 64 (4,28 + 0,25 q_A + 0,94 q_B + 0,98 q_B^2 + 0,56 q_A^2 - 0,54 q_A q_B + 48,73 q_A \delta - 95,44 q_B \delta + 1380 \delta^2 + 389 q_A \delta^2 - 160 q_B \delta^2).$$

2^e somme : pour la maille :

$$(II-7) \quad \sum_j q_j^2 = 8 q_A^2 + 16 q_B^2 + 32 \times 4.$$

Dans l'expression (3) on remplace les deux sommes par leur valeur en fonction de q_A , q_B et δ .

(1) The Annals of the Computation Laboratory of Harvard University, 1949, 22.

L'énergie électrostatique relative à une molécule de spinelle est :

$$W \text{ Kcal/mol} = -\frac{333}{a} (M)$$

a est le paramètre de la maille en Å.

(II-8)

$$\begin{aligned} \text{et } M = & +65,94 - 1,34 q_A - 4,98 q_B \\ & + 2,87 q_A q_B + 2,59 q_A^2 + 5,88 q_B^2 - 2,58 q_A \delta \\ & + 506 q_B \delta - 7310 \delta^2 - 2060 q_A \delta^2 + 851 q_B \delta^2 \end{aligned}$$

(il faut ajouter la correction de Templeton (0,5 % M).

Cette formule très générale s'applique à tous les types de spinelles. Dans le cas d'une surstructure il est nécessaire d'ajouter des termes supplémentaires calculés selon le même principe ; nous en donnons un exemple p. 94.

Dans l'étude des spinelles 2-3 il est plus commode d'exprimer l'énergie électrostatique en fonction des paramètres λ et δ . Il suffit dans l'expression (8) d'écrire :

$$q_A = 2 + 2\lambda \text{ et } q_B = 3 - \lambda$$

on obtient :

$$W_{\text{Kcal/mol}} = \frac{333}{a} (-M)$$

avec

(II-9)

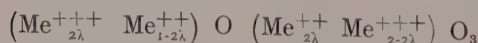
$$\begin{aligned} M = & 128,82 - 0,78 \lambda + 10,5 \lambda^2 - 1023 \lambda \delta \\ & - 4970 \lambda \delta^2 + 1000 \delta - 8880 \delta^2 \text{ (la correction de Templeton 0,5 \% } M \text{ doit être ajoutée).} \end{aligned}$$

Conclusions :

La constante de Madelung M se calcule facilement :

1° A l'aide de l'expression (8) pour un spinelle quelconque où les moyennes des charges réparties sur les sites A et B sont q_A et q_B et où le paramètre d'oxygène $\delta = u - 0,375$.

2° Dans le cas d'un spinelle 2-3 :



l'expression (9) donne M en fonction de λ et du paramètre d'oxygène δ .

Nous avons représenté M en fonction de λ et δ fig. II-1 ($\delta = \text{constante}$) et fig. II-2 ($\lambda = \text{constante}$) et nous avons comparé nos résultats à ceux de Verwey et al.

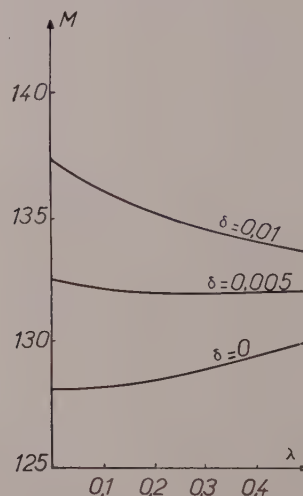


FIG. II-1. — Variation de la constante de Madelung en fonction de λ (paramètre d'inversion).

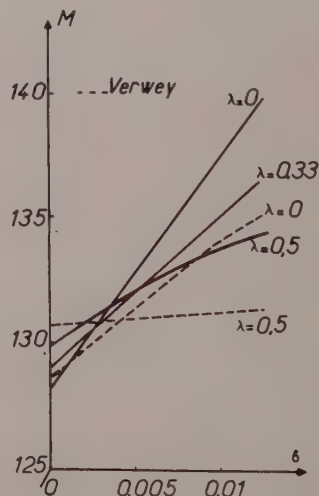


FIG. II-2. — Variation de la constante de Madelung en fonction de δ (paramètre d'oxygène) (en pointillés les valeurs données par Verwey).

CHAPITRE II-II.

SPINELLES DU TYPE $M_2\text{CuO}_4$

Nous nous limitons ici à l'étude de quelques spinelles contenant du cuivre : Fe_2CuO_4 , Al_2CuO_4 , Cr_2CuO_4 , Mn_2CuO_4 et Ga_2CuO_4 . Les

2 derniers n'ont pas été encore signalés dans la littérature.

Fe_2CuO_4 .

Le ferrite de cuivre a déjà été étudié en 1950 par L. Weil, F. Bertaut et L. Bochirol. Cubique au-dessus de 760°C , il devient quadratique aux températures inférieures. La déformation quadratique croît lorsque la température de trempe décroît et atteint un maximum : $c/a = 1,06$. R. Pauthenet et L. Bochirol (1951) ont montré par des mesures de saturation magnétique, en accord avec des mesures aux rayons X que le ferrite de cuivre tendait aux basses températures vers l'état de spinelle inverse.

Fe_5CuO_8 .

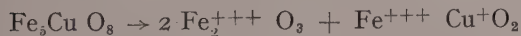
Le cuivre pouvant être monovalent, il est normal de penser à la formation d'un spinelle $\text{Fe}_5\text{Cu}^+\text{O}_8$ par analogie avec $\text{Fe}_5\text{Li}^+\text{O}_8$. (Braun, 1952) ; Kordes et Röttig (1951) en ont signalé l'existence. Nous avons repris l'étude de ce spinelle et précisé principalement sa stabilité (Bertaut et Delorme, 1953).

Par chauffage à 1200°C et trempe brusque d'un mélange d'oxydes Fe_2O_3 et CuO , on obtient un spinelle de formule brute Fe_5CuO_8 (la combinaison se faisant avec perte d'oxygène).

La mesure aux rayons X donne le paramètre $a = 8,39 \text{ \AA}$ et les rapports d'intensité des raies (400) et (422) montrent que les atomes de cuivre sont répartis au hasard sur les sites A et B. Cette répartition s'accorde avec l'aimantation spontanée (extrapolée à 0°K) mesurée par R. Pauthenet.

$$\sigma_{\text{mes}} = 8,21 \mu_B / \sigma_{\text{calc}} = 8,33 \mu_B.$$

Après quelques heures de recuit à 900°C ou quelques jours à 400°C en ampoules scellées, Fe_5CuO_8 se décompose selon la réaction :



Le fait qu'il y ait décomposition et non pas ordre comme pour $\text{Fe}_5^{+++}\text{Li}^+\text{O}_8$ peut s'expliquer en considérant « Fe_5CuO_8 » non comme un spinelle avec du cuivre monovalent, mais comme une solution solide :

$\text{Fe}_2^{+++}\text{Fe}^{++}\text{O}_4 + \text{Fe}_2^{+++}\text{Cu}^{++}\text{O}_4$. Nous avons d'ailleurs pu préparer « Fe_5CuO_8 » par chauffage à 1200°C de la magnétite et du ferrite de cuivre quadratique. La stabilité à haute tempé-

rature de $\text{Fe}_5\text{CuO}_8 = \text{Fe}_3\text{O}_4$, Fe_2CuO_4 est sans doute due à l'entropie de mélange S_m qui fait décroître l'énergie libre (terme $-S_mT$) au-dessous de celle du système : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \propto + \text{FeCuO}_2$.

Al_2CuO_4 .

Nous avons montré (Bertaut et Delorme, 1954) que le spinelle Al_2CuO_4 était cubique à toutes les températures, $a = 8,086 \text{ \AA}$. La comparaison des intensités des raies (220), (400) (422) montre que le paramètre d'inversion λ est voisin de 0,22.

Cr_2CuO_4 .

Le chromite de cuivre est quadratique avec un rapport d'axes c/a inférieur à l'unité : $c/a = 0,92$. Nous avons précisé (Bertaut et Delorme, 1954) le caractère normal de ce spinelle. En effet :

$$\lambda = 0 \rightarrow \frac{\rho}{\rho'} \frac{(F_{400})^2}{(F_{422})^2} = 0,6$$

$$\lambda = 0,5 \rightarrow \frac{\rho}{\rho'} \frac{(F_{400})^2}{(F_{422})^2} = 2,6$$

alors que le rapport observé = 0,66.

Vu la valeur particulière de $c/a = \sqrt{5/6}$ il y a de nombreuses superpositions de raies sur le cliché : (151) et (224) ; (440) et (115) ; (044) et (531).

D'autres chromites : cubiques (Fe, Co) et quadratique (Cr_2NiO_4) sont également du type normal. Il faut en conclure que l'ion Cr^{+++} accuse une préférence marquée pour les sites octaédriques. Quel que soit le traitement thermique qu'il subit, le chromite de cuivre conserve la même répartition ionique et la même déformation quadratique. Toutefois il importe de ne pas le chauffer au-dessus de 900°C pour éviter la formation de CrCuO_2 rhomboédrique (Delorme, 1956).

Mn_2CuO_4 .

A notre connaissance, le spinelle Mn_2CuO_4 n'a jamais été signalé. Nous avons réussi à le préparer en chauffant à l'air à 750°C un mélange de nitrates de manganèse et de cuivre (obtenu en attaquant par NO_3H un mélange de Mn et Cu métalliques).

Ce spinelle est cubique, $a = 8,31 \text{ \AA}$.

Les rapports d'intensités des raies (400) et (422) ont montré $\lambda = 0,17$; cette détermination est très sensible en effet :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } \lambda = 0 & \text{le rapport calculé} = 0,6 \\ \text{pour } \lambda = 0,5 & \text{—} = 2,5 \end{array}$$

le rapport observé est voisin de 1.

Ce degré d'inversion reste constant soit après un recuit du produit, à 1000°C, soit après un refroidissement lent en ampoules de quartz scellées sous vide.

Ga₂ CuO₄.

S. Greenwald (1954) montre que le gallate de nickel Ga₂NiO₄ est totalement inverse, mais nous n'avons trouvé aucune référence concernant le gallate de cuivre.

Nous avons observé que Ga₂CuO₄ était un spinelle cubique, $a = 8,39$ quelle que soit la température de trempe.

Il n'est pas possible de distinguer les emplacements respectifs de Ga⁺⁺⁺ et Cu⁺⁺ sur les sites A ou B. Les facteurs de diffusion de ces ions sont trop voisins et les corrections de Hoehn relatives aux rayonnements utilisés couramment ne permettent pas d'augmenter sensiblement leur différence ; il faudrait par exemple utiliser le rayonnement du germanium λ GeK α .

On peut imaginer d'autres spinelles à base de cuivre, par exemple Co₂CuO₄ et GeCu₂O₄.

Co₂ Cu O₄.

Nous avons signalé (cf. 1^{re} partie) que ce spinelle n'existe pas.

Ge Cu₂ O₄.

En voulant préparer GeCu₂O₄, Y. Ginetti (1954) a obtenu le métagermanate de cuivre CuGeO₃ orthorhombique. Nous avons essayé de substituer le cobalt par du cuivre dans le germanate connu : GeCo₂O₄ cubique : en partant de GeO₂ et d'un mélange d'oxalates nous avons pu préparer quelques composés : GeCo_{2-x}Cu_xO₄ : quand $x < 0,25$ on obtient un spinelle cubique ; pour $x > 0,6$ la phase GeCuO₃ apparaît nettement.

Pour les concentrations intermédiaires, on obtient un spinelle quadratique dont la déformation maximum est mesurée par $c/a = 1,034$. (Bertaut et Delorme, 1954).

Conclusions.

Cette rapide revue de quelques spinelles contenant du cuivre nous a fait remarquer que certains sont cubiques quel que soit le traitement thermique subi, et d'autres quadratiques. Nous étudions dans les chapitres suivants la variation de la déformation quadratique de quelques spinelles sous l'influence de substitutions d'ions trivalents, bivalents, ou monovalents : ainsi dans le ferrite de cuivre ($c/a > 1$) et dans le chromite de cuivre ($c/a < 1$).

CHAPITRE II-III

ÉTUDE DE Fe_{2-x} Al_x CuO₄

Introduction.

L'influence sur leurs propriétés magnétiques de la substitution de l'ion trivalent Fe⁺⁺⁺ dans quelques ferrites a été étudiée par plusieurs auteurs ; citons le travail de L. R. Maxwell et S. J. Pickart (1953) sur les spinelles cubiques : Fe_{2-x}Al_xNiO₄. Pour ces composés l'aimantation à saturation extrapolée au zéro absolu, dans le cas des échantillons lentement refroidis décroît avec la teneur x jusqu'à passer par 0 pour x voisin de 0,63, puis elle atteint un maximum pour $x = 1$ avant de décroître de nouveau jusqu'à 0 pour $x = 2$. Cette variation de l'aimantation en fonction de la teneur en aluminium est interprétée comme l'indication d'une inversion de signe de l'aimantation résultante du fait que l'aimantation due aux ions des sites A devient plus grande que celle des ions des sites B. L'étude de ces composés aux rayons X montre que le paramètre du spinelle mixte cubique varie linéairement avec x . En poursuivant cette étude et en comparant les intensités des raies des diagrammes D.-S. : S. Greenwald, S. J. Pickart et F. H. Grannis (1954) ont déterminé la fraction de sites A occupés par Ni⁺⁺ pour $x = 1$, $x = 1,75$ et $x = 2$. Cette fraction croît avec x jusqu'à atteindre la valeur de 0,15 pour l'aluminate de nickel pur.

Nous avons entrepris une étude semblable sur les ferrites mixtes Fe_{2-x}Al_xCuO₄. Le ferrite de cuivre refroidi lentement est un spinelle quadratique presque inverse avec $\lambda = 0,440$, (λ : fraction d'ions trivalents sur les sites tétraédriques A) (Bertaut, 1950) et le spinelle

cubique Al_2CuO_4 est partiellement inverse avec $\lambda = 0,22$ (Bertaut et Delorme, 1954).

Ainsi dans ce système, d'une part les ions cuivre migrent des sites B octaédriques vers les sites A tétraédriques à mesure que x augmente et d'autre part les ions aluminium se répartissent (cf. Maxwell et Pickart, *loc. cit.*) à la fois sur les sites A et B.

Étude cristallographique.

Les échantillons sont préparés par décomposition des nitrates suivie de deux recuits à 1000°C , trempés et refroidis lentement jusqu'à température ordinaire. Dans les composés riches en aluminium, une température de chauffage légèrement supérieure à 1000°C fait apparaître AlCuO_2 hexagonal.

Les clichés D.S. ($\lambda \text{ CoK}\alpha$ ou $\text{FeK}\alpha$) des échantillons trempés montrent toujours une structure du type spinelle, cubique dont le paramètre décroît quand x varie de 0 à 2. Contrairement aux résultats donnés pour le système $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{NiO}_4$, le paramètre ne varie pas ici linéairement (figure II-3), mais présente une

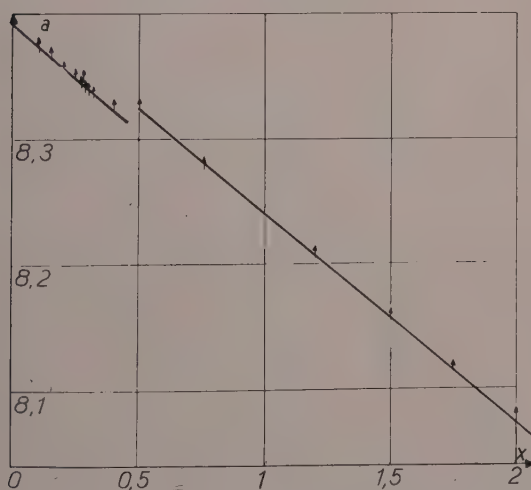


FIG. II-3. — $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{CuO}_4$, échantillons trempés, variation du paramètre a de la maille cubique en fonction de x .

discontinuité qui peut être due à ce que pour $x > 0,5$ le spinelle est moins inverse. Verwey et Heilmann (1947) ont en effet prévu que la maille d'un spinelle inverse devait être plus petite que la maille du même spinelle normal. Les clichés obtenus dans le domaine $0,5 \leq x \leq 1,5$ montrent des raies très larges.

Pour les échantillons refroidis lentement la structure spinelle devient quadratique pour $x \leq 0,3$, la déformation $|1 - c/a|$ diminue très lentement quand x augmente et s'annule brusquement pour $x = 0,32$. L'étude des produits trempés à différentes températures montre que la température de transition cubique-quadratique s'abaisse à mesure que x augmente : pour $x = 0$, $t = 760^\circ\text{C}$; pour $x = 0,15$, $t = 600^\circ\text{C}$.

Dans le domaine $0,25 \leq x \leq 0,3$ après recuit à 400°C , les deux phases cubique et quadratique coexistent (figure II-4).

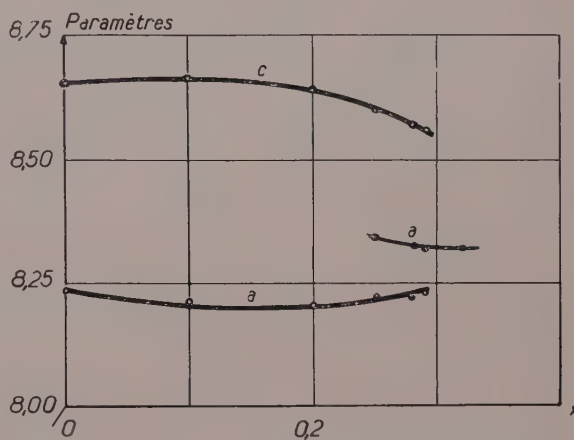


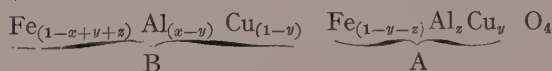
FIG. II-4. — $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{CuO}_4$, échantillons refroidis lentement, variation des paramètres des phases cubiques et quadratiques en fonction de x .

Pour certaines compositions, nous avons mesuré le rapport des intensités des raies (400) et (422) :

$$(II-10) \quad \frac{I_{400}}{I_{422}} = \frac{p}{p'} \frac{|F_{400}|^2}{|F_{422}|^2}$$

p et p' étant les facteurs de multiplicité des plans (400) et (422). Sachant que dans un spinelle il y a deux sites octaédriques B pour un site tétraédrique A nous écrivons la formule des spinelles étudiés :

$$(II-11)$$



En posant : f_O , f_{Al} , f_{Fe} , f_{Cu} et f'_O , f'_{Al} , f'_{Fe} , f'_{Cu} , les facteurs atomiques corrigés des raies (400) et (422) les facteurs de structure F_{400} et F_{422} s'écrivent avec les notations de la formule développée (II-11).

$$F_{400} = 4f_O + (2y + 2z - x)f_{Fe} + (x - 2z)f_{Al} + (1 - 2y)f_{Cu}$$

$$F_{422} = (1 - y - z)f'_{Fe} + z f'_{Al} + y f'_{Cu}$$

De la mesure du rapport des intensités on peut donc déduire une relation entre y et z par exemple.

Pour simplifier les corrections d'absorption nous avons opéré selon la méthode de Brenano, en focalisant les deux raies étudiées.

Étude magnétique.

Pour tous les échantillons trempés ou refroidis lentement, les aimantations ont été mesurées par R. Pauthenet par la méthode d'extraction axiale (1951). Des mesures effectuées à diverses températures et pour divers champs, on déduit l'aimantation à saturation extra-

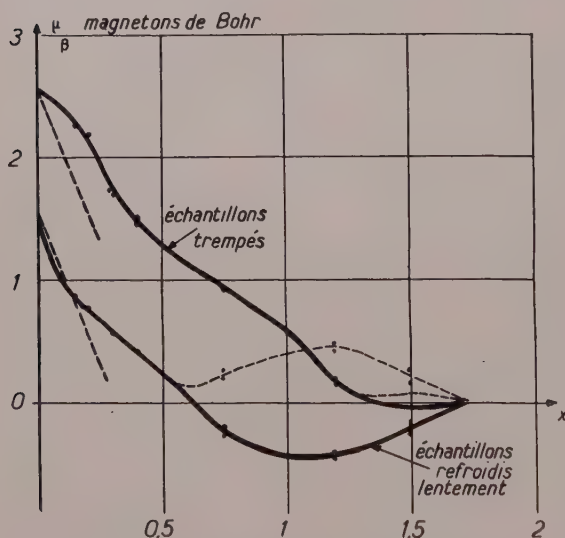


FIG. II-5. — $Fe_{2-x}Al_xCuO_4$, variation de l'aimantation à saturation en fonction de x .

polée au 0 absolu. Le moment moléculaire à saturation, en magnétons de Bohr, s'exprime selon la théorie de Néel (1950) en fonction de la répartition des ions sur les sites A ou B. D'où avec les notations de la formule (II-11) :

(II-12)

$$\mu_B = 5(1 - x + y + z) + (1 - y) - 5(1 - y - z) - y$$

$$\text{ou} \quad \mu_B = 1 - 5x + 8y + 10z.$$

(Le moment magnétique de l'ion Cu a été pris égal à 1).

La variation du moment moléculaire à saturation en fonction de la teneur x en aluminium est représentée figure (II-5). Les courbes obtenues pour les échantillons trempés et pour les échantillons refroidis lentement ont la même allure que celles données par R. Maxwell et J. Pickart (*loc. cit.*) pour le système $Fe_{2-x}Al_xNiO_4$.

Pour les échantillons refroidis lentement pour $x > 0,75$, si on porte μ_B négatif, la pente de la courbe ne présente pas de variation brusque. Il y a donc une teneur pour laquelle l'aimantation s'annule, c'est-à-dire pour laquelle les aimantations des deux sortes de sites sont égales et opposées.

Répartition des ions métalliques sur les deux sortes de sites.

Nous avons vu que la mesure du rapport des intensités des raies (400) et (422) et la mesure de l'aimantation à saturation extrapolée au zéro absolu donnaient chacune une relation entre y et z . De ces deux mesures indépendantes nous pouvons donc déduire la répartition des ions métalliques sur les sites A tétraédriques et B octaédriques.

Le tableau I rassemble les résultats expérimentaux et la répartition calculée.

TABLEAU II-1.

x	μ_B	$\frac{I_{400}}{I_{422}}$	Cu_A y	Al_A z	Fe_A v	Cu_B	Al_B	Fe_B
0 t	2,56	1,64						
0 r	1,55	2,11	0,07	0	0,93	0,93	0	1,07
0,5 t	1,24	1,6	0,15	0,15	0,70	0,85	0,35	0,80
0,5 r	0,25	1,9	0,02	0,16	0,82	0,98	0,34	0,68
1 r	— 0,4	1,8	0,12	0,26	0,62	0,88	0,74	0,38
1,2 r	— 0,45	1,3	0,21	0,29	0,50	0,79	0,91	0,30
2 t	0	0,9	0,6	0,4	0	0,4	1,6	0
2 r	0	0,9	0,6	0,4	0	0,4	1,6	0

La 1^{re} colonne représente les concentrations x et le mode de traitement thermique trempé à 1000°C (t) ou refroidi lentement (γ); la 2^e les saturations magnétiques extrapolées au zéro absolu, exprimées en magnétons de Bohr par molécule $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{CuO}_4$; la 3^e le rapport observé (après corrections) des intensités (cf. relation 1); les 4^e, 5^e, 6^e les fractions respectives des ions Cu, Al et Fe sur les sites A; et les 7^e, 8^e et 9^e les fractions respectives de ces ions sur les sites B.

Pour les échantillons refroidis lentement nous pouvons tracer les courbes de variation de y , z , v en fonction de x (fig. II-6, II-7). A

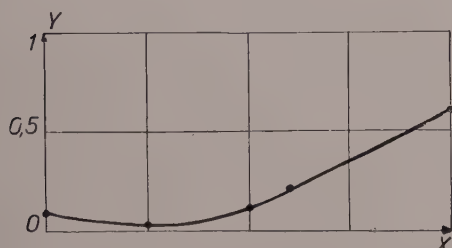


FIG. II-6. — $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{CuO}_4$, y (proportion d'ions Cu^{++} sur les sites A) en fonction de x .

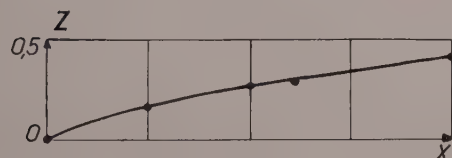


FIG. II-7. — $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{CuO}_4$, z (proportion d'ions Al^{+++} sur les sites A) en fonction de x .

partir de ces courbes on peut ensuite obtenir pour chaque valeur de x la répartition des ions sur les deux sortes de sites. L'aimantation à saturation calculée à partir de cette répartition correspond aux valeurs expérimentales.

Pour une composition donnée, à la température d'équilibre, la répartition est telle que l'énergie libre soit minimale. Cette énergie libre :

$$(II-13) \quad f = u - T s$$

dépend de l'énergie interne u et de l'entropie s . Négligeant la variation de l'entropie de vibration nous pouvons calculer au moins l'entropie de configuration fonction du nombre de complexions possibles. En écrivant que la 1^{re}

dérivée de f est nulle à l'équilibre, J. Samuel Smart (1954) relie

$$u_y = \frac{\partial u}{\partial y} \text{ et } u_z = \frac{\partial u}{\partial z}$$

aux fractions de sites occupées par les divers ions métalliques :

$$(II-14)$$

$$A_y = \exp. u_y/kT = \frac{y (1-x+y+z)}{(1-y) (1-y-z)}$$

$$(II-15)$$

$$A_z = \exp. u_z/kT = \frac{z (1-x+y+z)}{(x-z) (1-y-z)}$$

Remarquons que les relations (14) et (15) peuvent s'obtenir par une méthode « chimique », elles sont en effet équivalentes à :

$$(II-14') \quad A_y = \frac{\text{Cu}_A \cdot \text{Fe}_B}{\text{Cu}_B \cdot \text{Fe}_A}$$

$$(II-15') \quad A_z = \frac{\text{Al}_A \cdot \text{Fe}_B}{\text{Al}_B \cdot \text{Fe}_A}$$

où Cu_A , Cu_B , Fe_A , Fe_B , Al_A , Al_B désignent les concentrations de cuivre, fer, aluminium sur les sites repérés par l'indice A ou B.

Nous pouvons donc calculer :

$$u_y = k T \log. A_y$$

et

$$u_z = k T \log. A_z$$

$u_y \Delta y$ est le travail nécessaire pour faire varier de Δy la concentration des ions cuivre sur les sites A, u_y est donc une mesure du travail nécessaire pour transporter un ion cuivre de B vers A en échange d'un ion fer migrant de A vers B, z restant constant. De même u_z mesure le travail qu'il faut effectuer pour remplacer sur un site A un ion fer par un ion aluminium, y restant constant.

Connaissant y et z pour chaque valeur de x , d'après les courbes des figures II-6 et II-7, on peut calculer u_y et u_z et étudier leur variation en fonction de x ou de y et z respectivement (fig. II-8 et II-9). On remarque que u_y diminue très fortement dès que y augmente, tandis que u_z augmente fortement avec z et devient sensiblement stationnaire.

Pour un intervalle de variation : x à $x + \Delta x$ la variation d'énergie interne est :

$$(II-16) \quad u = \int_x^{x+\Delta x} u_y dy + u_z dz$$

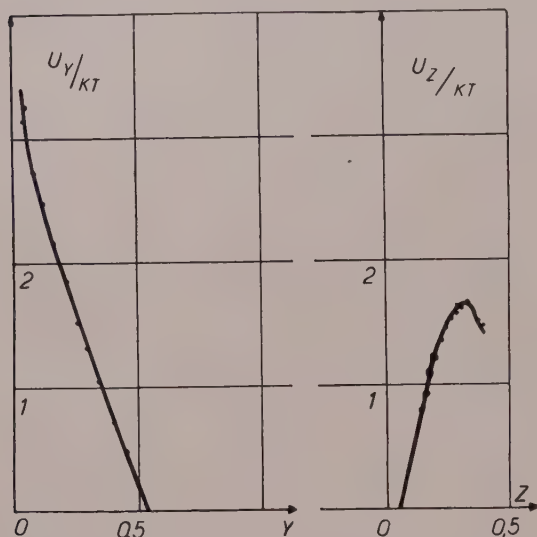


FIG. II-8. — $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{CuO}_4$, variation de U_y/KT en fonction de y .

FIG. II-9. — $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{CuO}_4$, variation de U_z/KT en fonction de z .

En intégrant graphiquement les courbes $u_y(y)$ et $u_z(z)$ on trouve les résultats suivants :

$0,7 < x < 1$	$\Delta u = 30,4 \text{ } k T_e$	ou $36,5 \text{ Kcal/mol.}$
$1 < x < 1,3$	$\Delta u = 35,6 \text{ } k T_e$	$42,7 \text{ Kcal/mol.}$
$1,3 < x < 1,6$	$\Delta u = 25,7 \text{ } k T_e$	$30,8 \text{ Kcal/mol.}$
$1,6 < x < 1,9$	$\Delta u = 9 \text{ } k T_e$	$10,8 \text{ Kcal/mol.}$

T_e est la température d'équilibre dans le cas des refroidissements lents, c'est-à-dire la température à laquelle cessent pratiquement les phénomènes de diffusion : environ 600°K .

La figure II-10 représente les résultats : la fonction u est croissante, ses deux dérivées partielles étant positives (fig. II-8 et II-9) sauf u_y pour $x > 1,8$ ce qui explique la pente plus faible pour $1,6 < x < 1,9$.

La variation totale de l'énergie interne ainsi appréciée est de l'ordre de 121 Kcal/mol pour une variation de x de $0,7$ à $1,9$.

Il est difficile de séparer les divers facteurs qui entrent dans la variation de l'énergie interne $u(x)$:

- l'énergie de vibration,
- l'énergie d'interaction magnétique,

- l'énergie potentielle qui a au moins deux composantes : l'énergie électrostatique et l'énergie covalente,
- l'énergie de répulsion (de Born).

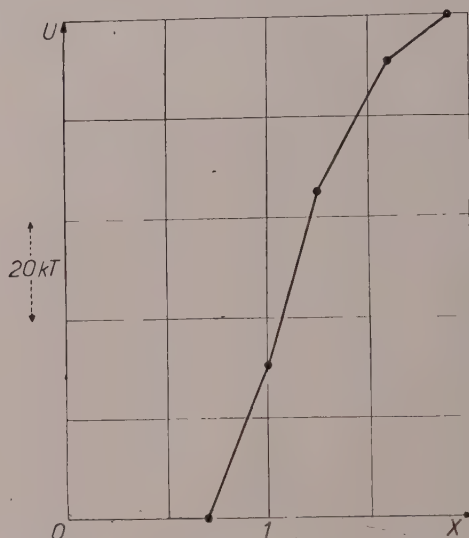


FIG. II-10. — $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{CuO}_4$, variation de l'énergie interne U en fonction de x .

L'énergie électrostatique d'un spinelle s'exprime en fonction de la répartition des ions sur les sites A et B (paramètre λ) et de la position de l'oxygène (paramètre δ) par la formule : (cf. p. 82, relation 9)

$$W \text{ Kcal/mol} = \frac{333}{a} \left[-128,82 + 0,78\lambda - 10,5\lambda^2 + 1023\lambda\delta - 1000\delta + 4970\lambda\delta^2 + 8880\delta^3 \right]$$

(a est le paramètre de la maille en Angstrom).

Cette énergie est de l'ordre de 5000 Kcal/mol .

En appliquant la formule de Born-Mayer, Verwey a trouvé que l'énergie de répulsion était environ le $1/10$ de l'énergie de Coulomb, donc pour un spinelle de l'ordre de 500 Kcal/mol .

Gorter (1954) fait remarquer que l'énergie d'interaction magnétique doit être de l'ordre de $k\Theta$ avec $\Theta = 950^\circ \text{K}$ comme température de Curie, ce qui conduit à une énergie de l'ordre de 2 Kcal/mol .

Après ces considérations sur les divers facteurs entrant dans la variation de l'énergie interne, il semble évident que la part de variation la plus importante soit due à l'énergie électrostatique.

Dans le système : $\text{Fe}_2\text{CuO}_4 - \text{Al}_2\text{CuO}_4$ l'énergie électrostatique ne varie pas quand les ions Fer et Aluminium s'échangent tout en restant sur des sites de même espèce. Seule importe la proportion d'ions trivalents sur les sites tétraédriques. Pour Fe_2CuO_4 : $\lambda = 0,44$ et pour Al_2CuO_4 : $\lambda = 0,22$; et d'après les remarques de Romeijn (1953) δ serait respectivement de 0,005 et 0,009.

L'énergie électrostatique calculée d'après (9) devient :

5220 Kcal/mol pour le ferrite de cuivre,
5530 Kcal/mol pour Al_2CuO_4 .

Lorsque dans $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{CuO}_4$, x varie de 0,7 à 1,9 on calcule une variation de l'énergie électrostatique égale à 203 Kcal/mol avec les valeurs de δ proposées par Romeijn et à 121 Kcal/mol avec le choix $\delta = 0,005$ partout (valeur égale à celle déterminée expérimentalement).

La variation d'énergie mesurée d'après les migrations d'ions peut donc s'expliquer par la seule considération de l'énergie électrostatique, en faisant des hypothèses raisonnables sur le paramètre de position des atomes d'oxygène. Malheureusement ce paramètre est difficile à mesurer avec précision.

CHAPITRE II-IV

SUBSTITUTION DU CHROME AU FER DANS Fe_2CuO_4

Nous ne donnons ici que les résultats concernant les solutions solides $\text{Fe}_2\text{CuO}_4 - \text{Cr}_2\text{CuO}_4$ riches en ferrite. Dans un chapitre suivant, nous décrivons la substitution du chrome par le fer dans le chromite de cuivre (p. 96).

Les composés $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{CuO}_4$ ont été préparés par la méthode des nitrates (cf. 1^{re} partie). L'étude en a été faite au rayonnement du chrome $\lambda\text{Cr K}\alpha$.

Échantillons trempés.

Par trempe à 900°C on obtient des spinelles cubiques quand $x \leq 1,5$. Le paramètre a décroît avec x de façon linéaire (fig. II-11).

Échantillons refroidis lentement.

Par refroidissement lent jusqu'à température ordinaire, les composés où $x \leq 0,35$ de-

viennent quadratiques, la déformation $\Delta = |1 - c/a|$ décroît avec la teneur en fer (fig. II-12)

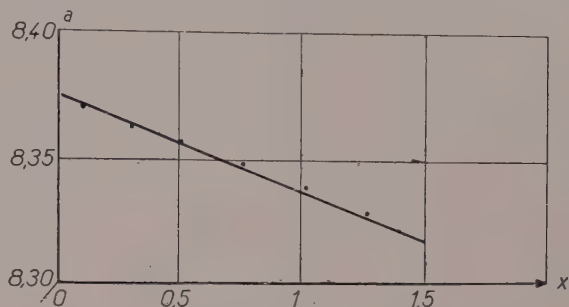


FIG. II-11. — $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{CuO}_4$, échantillons trempés, paramètre a en fonction de x .

ainsi que la température de transition cubique-quadratique.

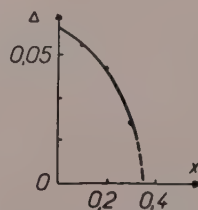


FIG. II-12. — $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{CuO}_4$, échantillons refroidis lentement, déformation quadratique en fonction de x .

Dans plusieurs cas sur les clichés apparaissent simultanément les 2 phases cubique et quadratique ; ainsi pour :

$x = 0,2$ trempe à 650°,
 $x = 0,3$ — à 400°.

Mesures magnétiques.

Des mesures magnétiques effectuées par R. Pauthenet montrent que le moment magnétique diminue à mesure que x croît, mais le paramagnétisme du chromite de cuivre rend l'étude difficile pour $x > 0,5$.

CHAPITRE II-V

SUBSTITUTION D'UN ION BIVALENT AU CUIVRE DANS Fe_2CuO_4

Nous nous sommes limités ici à l'étude de la substitution du cuivre par des ions bivalents tels que : cobalt, nickel, magnésium, zinc,

cadmium et calcium, et de son influence sur la déformation quadratique du ferrite de cuivre.

Cette déformation que nous définissons par le paramètre $\Delta = |c/a - 1|$ décroît lorsque la teneur en substituant augmente (Delorme, 1955).

Les ferrites mixtes : $\text{Fe}_2\text{M}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_4$, où x exprime la teneur en substituant, ont été étudiés au rayonnement du cobalt et du fer. ($\lambda \text{ CoK}\alpha$ et $\lambda \text{ FeK}\alpha$). Les dernières raies des clichés D. S. des produits quadratiques étant toujours mal définies, nous ne donnons que les mesures des rapports d'axes c/a et non les paramètres eux-mêmes.

Substitution par le nickel :

Pour $0 < x < 0,30$ le ferrite mixte devient quadratique par refroidissement lent jusqu'à température ambiante et c/a décroît avec x .

Pour $x > 0,35$ le ferrite mixte reste cubique quel que soit le traitement thermique.

Substitution par le cobalt :

Le ferrite mixte cesse de devenir quadratique pour $x > 0,25$.

Substitution par le magnésium :

Pour le composé de teneur $x = 0,1$ la température de transition cubique-quadratique est voisine de 650°C alors qu'elle est de 760°C pour le ferrite de cuivre pur.

Le ferrite mixte $x = 0,20$ refroidi lentement est quadratique avec $c/a = 1,04$ mais pour $x = 0,25$ le même traitement thermique fait apparaître deux phases : l'une quadratique avec $c/a = 1,035$ et l'autre cubique. Pour $x \geq 0,275$ le composé reste cubique.

Substitution par le zinc :

Verwey et Heilman (1947) ont étudié le ferrite mixte de cuivre et de zinc et montré la transition progressive entre le spinelle inverse (ferrite de cuivre) et le spinelle normal (ferrite de zinc), chaque ion restant sur son site préférentiel, en considérant les variations des intensités des raies (220), (111) et (311).

Notre étude montre que pour $x = 0,1$: les échantillons refroidis lentement présentent deux phases, une quadratique et une cubique, mais pour $x > 0,125$ il n'apparaît plus que la phase cubique.

Substitution par le cadmium :

Il suffit d'une teneur $x = 0,075$ en cadmium pour empêcher la déformation quadratique du ferrite mixte.

Substitution par le calcium :

Dans une étude des composés ($a \text{ CaO}$, $(1-a) \text{ ZnO}$, $1 \text{ Fe}_2\text{O}_3$) E. W. Gorter (thèse, 1954) a montré que seul le composé où $a = 0,20$ reste un spinelle pur par refroidissement lent. Pour une teneur supérieure en calcium il y a surtout au-dessous de 1250° , précipitation de Fe_2O_3 ou de CaFe_2O_4 . Des mesures d'intensités des raies D. S. n'ont pas permis à P. B. Braun de déterminer la répartition des ions Ca sur les sites octaédriques et tétraédriques.

En substituant le calcium au cuivre dans Fe_2CuO_4 nous avons obtenu le ferrite mixte à 1000°C et pour l'empêcher de devenir quadratique par refroidissement lent, il suffit d'une teneur $x = 0,05$ en calcium.

Autres essais :

Les essais de substitution par le baryum, le strontium et le plomb sont restés sans succès. Ces ions ne rentrent pas dans la maille du ferrite de cuivre, car leur rayon est trop grand ($r_{\text{Sr}} = 1,27 \text{ \AA}$; $r_{\text{Pb}} = 1,32 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ba}} = 1,43 \text{ \AA}$).

Conclusion :

Pour chaque ion substituant, si on représente graphiquement la variation de $\Delta = |c/a - 1|$

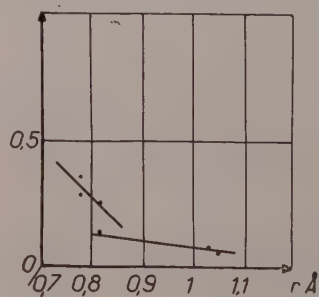


FIG. II-13. — $\text{Fe}_2\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$: teneur limite x_m en substituant dans la maille quadratique, en fonction du rayon ionique r .

en fonction de x , la déformation décroît presque linéairement quand x augmente jusqu'à atteindre une valeur minimum non nulle. Il

existe pour chaque ion de substitution une teneur limite au-dessus de laquelle le ferrite mixte ne devient pas quadratique quel que soit le traitement thermique. Cette teneur limite est d'autant plus faible que le rayon ionique est plus grand. La figure II-13 illustre ce résultat.

On remarque que le diagramme de la teneur limite en fonction du rayon ionique du substituant se décompose en deux droites ; sur l'une de pente faible, sont situés les points relatifs à Zn, Cd, Ca ; sur l'autre de pente forte, se situent les points relatifs à Ni, Co, Mg.

CHAPITRE II-VI

SYSTÈME $\text{Fe}_2\text{CuO}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$

Dans le but d'identifier des minéraux contenant du manganèse, du fer et du zinc, Brian Mason (1947) a étudié des solutions solides entre des composés de structure « haussmannite » quadratique : Mn_3O_4 , Mn_2ZnO_4 et des spinelles cubiques : Fe_3O_4 et Fe_2ZnO_4 . L'auteur indique les phases obtenues (cubiques ou quadratiques) pour diverses compositions des mélanges initiaux et pour différentes températures de recuit.

Les diagrammes d'équilibre montrent qu'au-dessus de 1000° C la miscibilité mutuelle des composants est complète mais qu'à température ordinaire il existe de grands domaines de miscibilité incomplète.

Cette étude a été reprise et développée par H. F. McMurdie, Barbara M. Sullivan et Floyd A. Mauer (1950) en ce qui concerne le système : $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ pour les concentrations comprises entre 65 et 100 % de Mn_3O_4 . Pour toutes les compositions, les produits sont du type spinelle, cubiques à haute température, du type haussmannite, quadratiques à température ordinaire et il existe un domaine de température (pouvant atteindre 200°) où les deux phases coexistent. Dans le domaine de température où la phase quadratique est stable c/a croît de 1,06 à 1,15 quand la teneur en Mn_3O_4 augmente ; corrélativement la température à laquelle la phase cubique est seule présente varie de 500° C à 1200° C.

Des travaux antérieurs avaient montré que les composés de teneur en Fe_3O_4 supérieure à 35 % étaient tous cubiques.

Il nous a semblé intéressant d'étudier la solution de Mn_3O_4 dans le ferrite de cuivre.

Comme pour les autres systèmes étudiés nous sommes partis des métaux purs : fer, cuivre et manganèse, dissous dans l'acide nitrique. A la température de préparation (1000° C) l'oxyde Mn_3O_4 est stable à l'air. Les refroidissements lents sont effectués en ampoules de quartz scellées sous vide, afin de conserver le degré d'oxydation du manganèse.

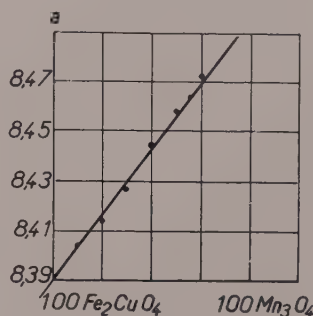


FIG. II-14. — $\text{Fe}_2\text{CuO}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$: échantillons trempés, paramètre a de la phase cubique.

L'étude aux rayons X (avec λ $\text{FeK}\alpha$) donne les résultats suivants illustrés par les figures II-14 et 15 ($\Delta = |1 - c/a|$).

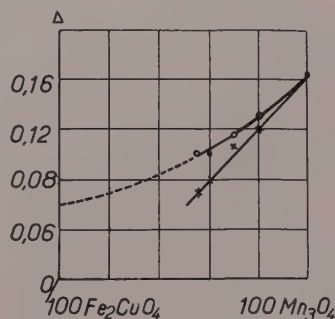


FIG. II-15. — $\text{Fe}_2\text{CuO}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$: échantillons refroidis lentement, déformation quadratique.

1° Échantillons trempés à 1000° C. Pour les compositions de 0 à 60 % de Mn_3O_4 : solution solide cubique dont la maille croît de 8,39 à 8,47 Å.

Pour les teneurs supérieures à 55 % de Mn_3O_4 : solution solide quadratique où c/a varie de 1,07 à 1,16.

2° Échantillons refroidis lentement jusqu'à la température ordinaire. Pour une teneur inférieure à 1,5 % de Mn_3O_4 on obtient des composés quadratiques avec $c/a \geq 1,03$.

Pour les teneurs comprises entre 1,5 et 55 % de Mn_3O_4 , la solution solide est cubique, puis au-dessus de 55 % on retrouve des composés quadratiques où c/a croît plus lentement de 1,1 à 1,16.

Pour les deux sortes d'échantillons il y a donc des domaines à phase unique : quadratique ou cubique et un domaine commun vers 55 à 60 % de Mn_3O_4 où les deux phases coexistent.

Après l'étude des diverses solutions solides de ferrites, chromites et aluminates avec le ferrite de cuivre, il paraît surprenant qu'il suffise de 1,5 % de Mn_3O_4 lui-même quadratique, dissous dans le ferrite de cuivre pour empêcher celui-ci de devenir quadratique par refroidissement lent.

On pourrait penser que la présence d'une quantité même très faible de Mn_3O_4 diminue le degré d'inversion du ferrite de cuivre à l'instar d'une trempe (au-dessus de 760°C) causant ainsi la disparition de la déformation quadratique. Cependant la comparaison des intensités des raies (400) et (422) montre que le composé de formule :

(0,985 Fe_2CuO_4 — 0,015 Mn_3O_4) chauffé à 1000°C puis refroidi lentement en ampoule scellée est inverse au même titre que Fe_2CuO_4 pur lentement refroidi.

L'oxyde Mn_3O_4 se comporte aussi d'une façon particulière quand on le mélange au chromite de cuivre (cf. p. 97).

pas dans un réseau de translation F mais appartient au groupe P 4₁ 3 par suite d'un ordre des ions Li et Fe sur les sites B.

Les positions de Li et Fe sont alors les suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{Li en 4 (6)} & \\ 12 \text{ Fe en 12 (d)} & x = 3/8, \\ 8 \text{ Fe en 8 (c)} & x = 0. \end{array}$$

Cet ordre est probablement d'origine électrostatique (Van Santen, de Boer, etc...) et il se traduit sur les clichés D. S. par des raies de surstructures.

Quand le rapport Fe/Li sur les sites octaédriques est supérieur à 3 les raies de surstructure s'affaiblissent et disparaissent. C'est le cas pour le composé :



cité par E. W. Gorter (1954) où le rapport Fe/Li sur les sites octaédriques est :

$$1,575/0,425 = 3,7.$$

Il nous a paru intéressant d'étudier tout le diagramme :

Fe_2CuO_4 — Fe_5LiO_8 pour mettre en évidence d'une part l'action de l'ion Li^+ sur la déformation quadratique du ferrite de cuivre et d'autre part l'action de l'ion Cu^{++} sur la surstructure de $\text{Fe}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$.

Préparation et étude des échantillons.

Un mélange des métaux fer et cuivre avec le carbonate de lithium est dissous dans NO_3H . Les produits obtenus par décomposition du mélange de nitrates à 500°C sont recuits à 1000° , trempés dans l'eau ou refroidis lentement jusqu'à température ordinaire.

Les raies des clichés D. S. au rayonnement du cobalt $\lambda K\alpha$ sont bien définies. Dans les résultats ci-dessous l'imprécision sur le paramètre est due aux difficultés d'obtention d'une composition bien déterminée : d'une part le lithium est pesé sous forme de carbonate mal défini (hydratation) et d'autre part le lithium s'évapore facilement.

Produits trempés à 1000°C .

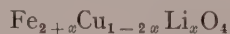
Tous les produits trempés à 1000°C ont la structure spinelle cubique. La variation du paramètre a en fonction de la teneur x en lithium

CHAPITRE II-VII

ÉTUDE

DU SYSTÈME Fe_2CuO_4 — $\text{Fe}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$

Après l'étude de l'influence des substitutions d'ions bivalents et trivalents sur la déformation quadratique du ferrite de cuivre, nous considérons l'action d'un ion monovalent tel que le lithium. Les composés :



de structure du type spinelle sont des solutions solides de Fe_2CuO_4 avec $\text{Fe}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$.

Braun (1952) a reconnu que Fe_5LiO_8 existe sous deux formes : l'une stable à haute température, au-dessus de 755°C est un spinelle dans lequel les ions Li et Fe sont distribués au hasard sur les sites B, l'autre forme stable aux températures inférieures à 735°C ne cristallise

(fig. II-16) sensiblement linéaire montre qu'il y a, au moins à haute température, une solution solide entre les deux spinelles : Fe_2CuO_4 et $\text{Fe}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$.

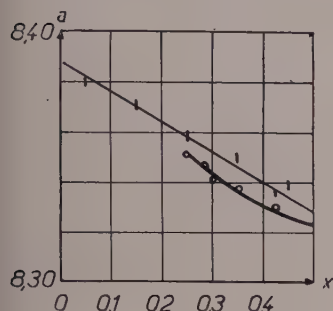


FIG. II-16.

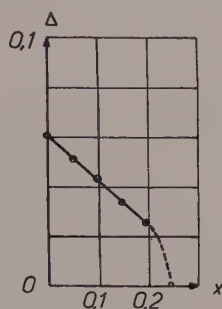


FIG. II-17.

FIG. II-16. — $\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{1-2x}\text{Li}_x\text{O}_4$: échantillons trempés : paramètre a en fonction de x .

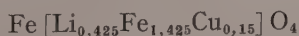
FIG. II-17. — $\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{1-2x}\text{Li}_x\text{O}_4$: échantillons refroidis lentement, déformation quadratique en fonction de x .

Produits refroidis lentement.

Pour $x \leq 0,20$ le spinelle mixte devient quadratique par refroidissement lent jusqu'à température ordinaire. La figure II-17 représente la variation de la déformation $\Delta = |1 - c/a|$ en fonction de la teneur x en lithium, elle est linéaire jusqu'à une teneur limite où la déformation cesse brusquement.

Pour $x > 0,20$ les produits restent cubiques par refroidissement lent mais le paramètre correspondant à une composition déterminée est inférieur à celui du même produit trempé depuis 1000° C.

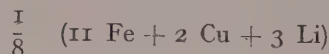
Les raies de surstructure de $\text{Fe}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$ apparaissent aux concentrations de lithium supérieures à 0,35. Comparativement aux résultats de E. W. Gorter (*loc. cit.*) il faut donc une plus grande proportion de cuivre que de zinc pour faire disparaître ces raies de surstructure. Cette différence peut s'expliquer par la tendance des ions cuivre à migrer vers les sites octaédriques tandis que les ions zinc restent sur les sites tétraédriques. Ainsi dans la molécule contenant 0,15 Cu la répartition des ions après refroidissement lent peut être représentée par la formule développée :



le rapport Fe/Li sur les sites octaédriques est : $1,425/0,425 = 3,35$ (il était 3,7 dans le produit contenant 0,15 Zn).

La présence de cuivre dans le réseau de $\text{Fe}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$ affecte donc moins le rapport Fe/Li sur les sites octaédriques.

Pour une teneur $x = 0,375$ Li par molécule nous trouvons sur les 2 sites octaédriques la répartition suivante (en supposant tout le cuivre sur ces sites (1)).



tandis que dans $\text{Fe}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$ ordonné elle est :



il y a eu échange d'un ion fer et d'un ion lithium par 2 ions cuivre.

Il semble que le rapport simple 11 Fe/3 Li = 3,7 soit le rapport limite (maximum) permettant à la surstructure d'exister aussi bien dans $\text{Fe}_{2+x}\text{Zn}_{1-2x}\text{Li}_x\text{O}_4$ ($x = 0,425$) que dans $\text{Fe}_{2+x}\text{Cu}_{1-2x}\text{Li}_x\text{O}_4$ ($x = 0,375$) ;

si ce rapport augmente les domaines ordonnés sont alors trop petits pour que l'ordre à grande distance soit décelable.

Discussion des résultats.

1° Au-dessus de la teneur limite en lithium $x = 0,20$ le ferrite mixte $\text{Fe}_{2+x}\text{Li}_x\text{Cu}_{1-2x}\text{O}_4$ ne devient plus quadratique par refroidissement lent. Une limite sensiblement supérieure a été observée précédemment dans la substitution de l'ion Mg^{++} de même rayon que le lithium (0,78 Å) et préférant aussi les sites octaédriques.

2° A l'autre extrémité du diagramme, c'est-à-dire dans la région riche en $\text{Fe}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$ une teneur en cuivre supérieure à 0,30 = $(1 - 2x)$ fait disparaître les raies de surstructure dues à l'ordre des ions fer et lithium sur les sites octaédriques. L'ordre à grande distance est stable quand le rapport Fe/Li sur les sites B est compris entre :

$$12/4 = 3 \text{ ferrite de lithium ordonné et}$$

$$11/3 = (12 - 1)/(4 - 1) = 3,7 :$$



(1) L'accroissement relatif de l'intensité des raies (111) et (400) observé pour les produits contenant du cuivre est en accord avec l'hypothèse que le cuivre va sur les sites octaédriques.

Van Santen et ses collaborateurs ayant calculé une énergie d'ordre $\Delta W = 113$ Kcal/mol (différence entre énergies électrostatiques de $\text{Fe}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{O}_4$ ordonné et désordonné) pensent que l'établissement de l'ordre est dû aux forces de Coulomb.

Nous avons recalculé l'énergie d'ordre à l'aide de la formule du texte p. 82 (compte tenu des « facteurs de surstructure ») pour aboutir à une valeur de $\Delta W = 115$ Kcal/mol.

Récemment P. W. Anderson (1956) a mis en doute l'hypothèse de Van Santen et al. Cet auteur montre en effet qu'il existe une surstructure différente de celle décrite par Braun (cf. notre texte, p. 92) pour laquelle l'énergie électrostatique serait encore plus fortement négative.

La répartition proposée est :

sites tétraédriques :

$$\text{Fe}^{+++} : \text{f.c.c.} + \left(0, 0, 0; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right);$$

sites octaédriques :

$$\text{Li}^+ : \text{f.c.c.} + \left(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}\right)$$

$$\text{Fe}^{+++} : \text{f.c.c.} + \left(\frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}\right).$$

Un calcul à l'aide de la formule II-8 en tenant compte des nouvelles raies de surstructure nous a permis de retrouver le résultat d'Anderson : à savoir une énergie d'ordre 5 % plus grande que celle relative à la surstructure de Braun.

Cependant d'une part l'étude aux rayons X n'a jamais permis de mettre en évidence la surstructure proposée par Anderson, d'autre part dans les calculs ci-dessus on suppose une valeur constante du paramètre d'oxygène δ .

Or la variation de δ a une importance primordiale. Il nous a paru intéressant de calculer d'abord la variation de δ dans le modèle de Braun permettant d'égaliser l'énergie électrostatique du modèle d'Anderson. Le calcul à l'aide de la formule (8) montre qu'il suffit d'une variation de $\delta = 0,0003$. Une telle variation est impossible à mettre en évidence à l'heure actuelle par les rayons X.

La preuve donc que dans l'établissement de l'ordre à grande distance du ferrite de lithium toute l'énergie n'est pas d'origine électrostatique reste encore à faire.

CHAPITRE II-VIII

SUBSTITUTION D'UN ION BIVALENT AU CUIVRE DANS Cr_2CuO_4

Une telle substitution modifie la déformation quadratique du chromite de cuivre, comme dans le cas du ferrite de cuivre (Delorme, 1955) la déformation que nous définissons ici par le paramètre $\Delta = |c/a - 1|$ décroît quand la teneur en substituant augmente.

Les chromites mixtes $\text{Cr}_2\text{M}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_4$ ont été préparés par décomposition des nitrates au-dessous de 900°C pour ne pas former le composé CrCuO_2 . Les échantillons étaient étudiés au rayonnement du chrome ($\lambda \text{CrK}\alpha$), étant donnée la température relativement faible de préparation, les produits mal cristallisés donnaient des raies larges.

Le cuivre a été substitué par les ions suivants : nickel, cobalt, magnésium, zinc et cadmium.

Substitution par le nickel.

Pour une teneur en nickel $x < 0,85$ le chromite mixte est quadratique, c/a est inférieur à 1 et Δ varie de 0,085 à 0,027 (fig. II-18). Au con-

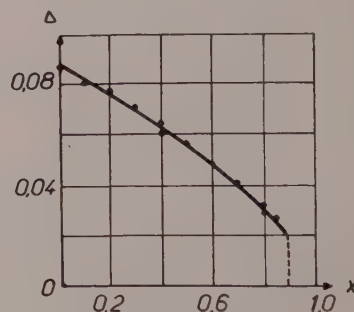


FIG. II-18. — $\text{Cr}_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_4$: déformation quadratique Δ en fonction de x .

traire, pour une teneur $x > 0,90$ le chromite mixte est cubique à haute température et quadratique avec $c/a > 1$ après refroidissement lent. Il en est de même pour le chromite de nickel pur et nous avons trouvé très récemment confirmation de ce résultat. F. K. Lotgering (Thèse, 1956) signale que P. B. Braun a observé la transition cubique-quadratique du chromite de nickel à 37°C suggérée par une discontinuité dans la courbe de la susceptibilité magnétique. La déformation quadratique observée est à

température ordinaire beaucoup plus grande ($\Delta = 0,025$) que celle qui a lieu dans les substances antiferromagnétiques (NiO, MnO, CoO, FeO) ; il faut donc supposer que la cause de cette déformation est la même que dans les spinelles quadratiques (Fe_2CuO_4 ; $\text{Cr}_2\text{Cu}_2\text{O}_4$; Mn_3O_4).

Substitution par le cobalt :

Le paramètre Δ varie linéairement avec la teneur en cobalt. Il atteint la valeur minimum 0,035 pour $x = 0,5$ et devient nul pour une teneur supérieure en cobalt. Pour $x = 0,55$ les raies du cliché D. S. sont élargies et il est impossible de mesurer la faible déformation.

Substitution par le magnésium :

La variation du paramètre Δ est encore linéaire. Pour une teneur en magnésium de $x = 0,5$ deux phases apparaissent ; l'une quadratique ($c/a = 0,965$) et l'autre cubique. Pour $x = 0,55$ il y a prédominance de la phase cubique, mais on peut encore mesurer le rapport des axes de la phase quadratique $c/a = 0,97$. Pour $x > 0,6$ on ne distingue qu'une phase cubique.

Substitution par le zinc :

Le zinc semble agir de la même façon que le magnésium : la variation de Δ est linéaire ; pour $x = 0,5$ le cliché montre deux phases présentes et pour $x > 0,55$ il n'y a que la phase cubique.

Nous avons vérifié pour ces deux dernières substitutions que les clichés des échantillons trempés à 900°C et de ceux refroidis lentement jusqu'à température ordinaire demeuraient identiques.

Substitution par le cadmium :

Dans le cas du cadmium la variation de Δ n'est plus linéaire (fig. II-19) la déformation quadratique s'annule moins brutalement que dans les autres substitutions. Pour $x > 0,5$ le chromite mixte est cubique quel que soit le traitement thermique.

On observe sur les clichés des chromites mixtes de cuivre-cadmium la décroissance très nette des raies (400) — (004) quadratiques ou (400) cubique lorsque x augmente. Pour

$x = 0,5$ par exemple le rapport d'intensités observées des raies (400)/(220) est voisin de 1/10, ce qui implique la présence du cadmium sur les sites tétraédriques exclusivement.

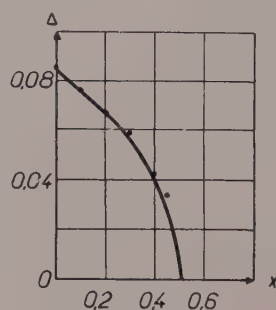


FIG. II-19. — $\text{Cr}_2\text{Cd}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_4$: déformation quadratique Δ en fonction de x .

Conclusion :

Comme dans le cas du ferrite de cuivre nous avons essayé de substituer au cuivre d'autres ions bivalents tels que Ca, Ba, Sr, mais sans résultats. Ces ions ont un rayon trop grand. Il se peut que nous n'ayons pas réussi à substituer Ca dans le chromite de cuivre alors qu'il

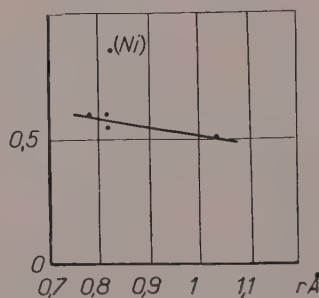


FIG. II-20. — $\text{Cr}_2\text{M}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_4$: teneur limite x_m en substituant dans la maille quadratique en fonction du rayon ionique r_A .

rentrait en faible quantité dans la maille du ferrite de cuivre parce que nous opérons à une température trop basse (900°C).

Nous remarquons que pour chaque substituant il existe une teneur limite au-dessus de laquelle le chromite mixte n'est plus quadratique. Nous avons représenté la variation de cette teneur limite x_{max} en fonction du rayon ionique du substituant (fig. II-20). La teneur limite pour les ions : cobalt, magnésium, zinc

et cadmium varie très lentement avec le rayon ionique ; elle reste voisine de 0,5. Le nickel a une teneur limite très différente (0,85) mais nous avons vu aussi que son chromite était quadratique à température ordinaire. Nous devons donc classer les ions non seulement selon leurs rayons, mais selon d'autres caractéristiques ; nous y reviendrons en comparant tous les résultats.

CHAPITRE II-IX

SUBSTITUTION D'UN ION TRIVALENT AU CHROME DANS $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Cu}$

La substitution du chrome par les ions trivalents : Al^{+++} , Fe^{+++} , Mn^{+++} et Ga^{+++} a pour effet de diminuer la déformation quadratique du chromite de cuivre. Nous étudions la variation du paramètre $\Delta = |1 - c/a|$ en fonction de la teneur x en substituant dans les composés $\text{Cr}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$. Nous donnons aussi quelques résultats concernant la solution solide de l'hausmannite Mn_2O_3 dans le chromite de cuivre.

Préparation et étude des composés :

La préparation à base de nitrates et les recuits sont les mêmes que pour les chromites mixtes déjà citées (p. 94). L'étude a été faite au moyen de clichés D. S. au rayonnement du chrome $\lambda \text{ CrK}\alpha$.

Substitution par l'aluminium :

Quand la teneur en Al^{+++} est $x \leq 0,8$ les composés trempés depuis 900°C sont quadratiques. La figure II-21 montre dans ce cas la

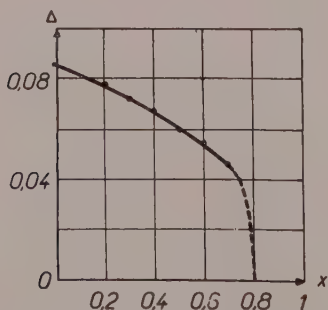


FIG. II-21. — $\text{Cr}_{2-x}\text{Al}_x\text{CuO}_4$:
déformation quadratique en fonction de x .

variation de Δ en fonction de x , sensiblement linéaire jusqu'à la brusque disparition de la déformation.

Les composés refroidis lentement jusqu'à température ordinaire sont encore faiblement quadratiques pour $x = 1$.

L'observation du rapport des intensités des raies (400) et (422) montre que le refroidissement lent correspond à une migration des ions Cu^{++} vers les sites tétraédriques tendant ainsi à retrouver le caractère « normal » du chromite de cuivre.

Dans le cas de CrAlCuO_4 si on note la répartition sur les sites octaédriques :

$$1 \text{ Cr} + y \text{ Al} + (1 - y) \text{ Cu}$$

on calcule :

$$K = \frac{\phi (F_{400})^2}{\phi' (F_{422})^2} = \left(\frac{41,5 - 20,2 y}{16,2 + 18 y} \right)^2$$

$$\begin{aligned} \text{soit pour } y = 0 & \quad K = 6,5 \\ y = 1 & \quad K = 0,4 \end{aligned}$$

L'observation des raies montre que :

pour l'échantillon trempé $K \approx 0,9$ d'où $y \approx 0,7$
pour l'échantillon refroidi $K \approx 0,5$ d'où $y \approx 0,9$.

Substitution par le fer :

Dans la substitution du chrome par le fer, le paramètre de déformation Δ décroît quand la teneur x en fer augmente (c. f. fig. II-22).

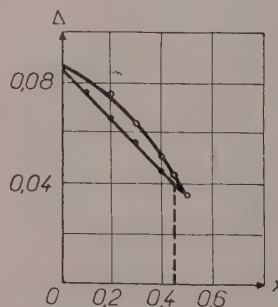


FIG. II-22. — $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CuO}_4$:
déformation quadratique en fonction de x :
○ : échantillons refroidis lentement ; ● : échantillons trempés.

Pour les échantillons trempés il s'annule pour $x = 0,5$. Quand $x = 0,45$ les 2 phases cubique et quadratique coexistent.

Le refroidissement lent, pour une même composition, augmente la déformation (c. f. fig. II-22). Il y a, comme dans le cas précédent, sans doute une modification dans la répartition des ions sur les sites A et B.

Ainsi pour le composé : $\text{Cr}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{CuO}_4$ on peut envisager, en supposant toujours Cr^{+++} sur les sites B, les 2 répartition extrêmes suivantes :

- a) (1,8 Cr + 0,2 Cu) en B et
(0,2 Fe + 0,8 Cu) en A,
- b) (1,8 Cr + 0,2 Fe) en B et (Cu) en A.

L'écart entre les rapports d'intensités calculées des raies (400) et (422) selon les 2 hypothèses (a) et (b) n'est que de 0,1. La photométrie des raies du cliché ne permet pas de choisir entre l'une ou l'autre des répartition. On peut supposer, par analogie avec CrAlCu , que la répartition (b) tend à se produire par refroidissement lent.

Substitution par le manganèse et le gallium :

Nous avons signalé (cf. p. 83) l'existence des 2 spinelles cubiques : Mn_2CuO_4 et Ga_2CuO_4 . Ils peuvent donner des solutions solides avec le chromite de cuivre : quadratiques pour les composés riches en chrome et cubiques pour les autres.

Ainsi la déformation diminue quand la teneur en manganèse augmente, elle cesse brusquement pour $x = 0,4$.

Les composés à base de manganèse sont préparés à des températures inférieures à 800° C pour éviter la formation de Mn_3O_4 .

Les composés $\text{Cr}_{2-x}\text{Ga}_x\text{CuO}_4$ cessent d'être quadratiques pour $x > 0,3$.

Essais de solutions $\text{Cr}_2\text{CuO}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$:

A la suite de l'étude du système $\text{Fe}_2\text{CuO}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ (cf. p. 91) nous avons préparé des solutions solides entre le chromite de cuivre et l'hausmannite. Par trempe à 900° C, on obtient :

- (9 Cr_2CuO_4 , Mn_3O_4) quadratique, $c/a = 0,935$,
- (8 Cr_2CuO_4 , 2 Mn_3O_4) cubique.

Remarquons qu'une proportion de Mn_3O_4 beaucoup plus faible suffit à empêcher la déformation quadratique de Fe_2CuO_4 .

Conclusions :

La figure II-23 montre que dans les composés quadratiques $\text{Cr}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ la teneur limite

x_m de substituant est fonction linéaire du rayon ionique. Seul l'ion Ga^{+++} joue un rôle spécial : sur la courbe, la valeur de $x_m = 0,3$ correspondrait à un rayon de 0,78 Å au lieu du rayon conventionnel : 0,62 Å.

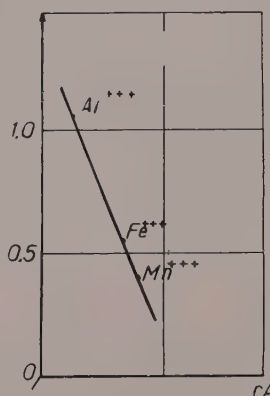


FIG. II-23. — $\text{Cr}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$: teneur limite x_m en substituant dans la maille quadratique en fonction du rayon ionique r .

Notons aussi que le paramètre du spinelle Ga_2CuO_4 , $a = 8,39$ Å est égal à celui de Fe_2CuO_4 de sorte que Ga^{+++} peut avoir un rayon comparable à celui de Fe^{+++} (0,67).

CHAPITRE II-X

DÉFORMATION QUADRATIQUE DES SPINELLES M_2CuO_4

Discussion des résultats.

L'idée essentielle dans cette deuxième partie a été de mettre en évidence les raisons pour lesquelles certains spinelles du type M_2CuO_4 étaient quadratiques et d'autres cubiques.

On sait que dans Fe_2CuO_4 la déformation quadratique $\Delta = |1 - c/a|$ varie avec la température de trempe à la façon d'un paramètre d'ordre (Bertaut, 1950) : elle décroît lentement puis s'annule brusquement à la température critique. Cette variation est associée à celle du paramètre λ : Δ croît à mesure que le ferri-te devient plus inverse. L'hypothèse d'un ordre sur les sites B entre ions Fe^{+++} et Cu^{++} n'a pu être vérifiée par l'apparition de raies de surstructures.

Dans le cas de Cr_2CuO_4 la déformation et le paramètre λ restent constants quelle que soit la température.

Il semble que la déformation quadratique (avec $c/a > 1$) de Fe_2CuO_4 soit liée à la présence de Cu^{++} sur les sites B tandis que celle en sens contraire ($c/a < 1$) de Cr_2CuO_4 soit liée à la présence de Cu^{++} sur les sites A. Quand les ions Cu^{++} sont répartis sur les 2 sortes de sites, il n'y a pas de déformation quadratique. Il en est ainsi pour Al_2CuO_4 et Mn_2CuO_4 . Dans ces spinelles la répartition reste la même quel que soit le traitement thermique.

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié la variation de la déformation quadratique soit de Fe_2CuO_4 , soit de Cr_2CuO_4 en fonction de la teneur en substituant : trivalent, bivalent ou monovalent dans ces spinelles. Toutes les courbes montrent une variation lente de Δ en fonction de x puis une chute brusque à 0 pour une teneur limite x_m .

Dans le tableau II-2 nous rassemblons la plupart des résultats obtenus. Rappelons aussi les résultats concernant les solutions solides $\text{Fe}_2\text{CuO}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ et $\text{Cr}_2\text{CuO}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$:

les composés : $9,85 \text{ Fe}_2\text{CuO}_4 + 0,15 \text{ Mn}_3\text{O}_4$
 $8 \text{ Cr}_2\text{CuO}_4 + 2 \text{ Mn}_3\text{O}_4$ sont cubiques.

Plusieurs constatations s'imposent :

1° La déformation quadratique du chromite de cuivre est plus stable que celle du ferrite de cuivre : soit vis-à-vis de la température, soit vis-à-vis des substitutions.

2° Pour des ions de même valence, la teneur limite x_m varie linéairement avec leur rayon ionique quand ces ions se placent sur les mêmes sites.

3° Le spinelle mixte $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{CuO}_4$ reste cubique pour $x = 0,32$ même après un refroidissement lent et pourtant la teneur en cuivre sur les sites B est toujours maximum. Il faut donc supposer que la déformation quadratique de Fe_2CuO_4 n'est pas seulement due à la présence du cuivre sur les sites B, mais aussi à celle du fer.

4° Il est remarquable qu'il suffise de 1,5 % de Mn_3O_4 dissous dans le ferrite de cuivre pour l'empêcher de devenir quadratique, alors que Mn_3O_4 lui-même est quadratique avec un rapport d'axes c/a supérieur à celui de Fe_2CuO_4 .

5° Nous n'avons pu étudier l'influence d'une part des ions tétravalents Ti ou Ge, les spinelles TiCu_2O_4 et GeCu_2O_4 n'existant pas, d'autre part des ions bivalents Fe et Mn, l'oxyde CuO étant réduit par ces métaux.

Des hypothèses ont été récemment proposées

par Goodenough et Loeb (1955) pour expliquer dans les spinelles la répartition des ions sur les deux sortes de sites (A et B) et les déformations quadratiques éventuelles. Il est intéressant de confronter nos résultats avec ces hypothèses.

Hypothèses de Goodenough et Loeb.

La seule considération des liaisons ioniques ne peut donner une explication suffisante : il faut envisager l'existence de liaisons covalentes.

Formation des liaisons covalentes :

Quand de telles liaisons se forment dans les spinelles, les deux électrons nécessaires viennent de l'anion. Sous l'effet des anions proches voisins les orbitales vides des cations ont tendance à reprendre les électrons cédés aux anions. Goodenough et Loeb pensent que les liaisons covalentes sont dues à l'hybridation d'orbitales proposées par Pauling et Slater (1).

L'oxygène a 3 orbitales p , il peut former 3 liaisons covalentes. Dans le spinelle l'anion a 4 voisins : 3 sites octaédriques et un site tétraédrique : il y aura compétition entre eux pour créer les 3 liaisons covalentes possibles avec l'oxygène.

La structure du spinelle permet 3 configurations d'orbitales hybrides des cations : tétraédriques : (sp^3) ; octaédriques : ($d^2 sp^3$) et carrées : ($ds p^2$) (un site octaédrique est particulièrement favorable à l'établissement des liaisons carrées).

La préférence d'un cation pour l'une des configurations influencera sa place dans le spinelle. Les auteurs donnent un tableau des cations existant dans les spinelles avec leurs configurations électroniques possibles et les liaisons de covalence les plus probables. Nous reproduisons dans le tableau II-2 l'essentiel de leurs conclusions.

Certains cations peuvent être liés à l'oxygène à la fois par des liaisons ioniques et covalentes mais pour d'autres il y a impossibilité de telles liaisons mixtes qui nécessiteraient le mélange de deux états de spin différent.

Goodenough et Loeb supposent les déformations quadratiques de quelques spinelles dues à l'existence de 4 liaisons carrées covalentes, et de 2 liaisons ioniques dans un site

(1) Certaines orbitales hybrides se distinguent par une plus forte énergie de liaison.

octaédrique. Ils citent des éléments de transition ayant la possibilité de former de telles liaisons carrées ($d s p^3$), possédant une orbite d propre à l'hybridation et donc une configuration d^4 , d^8 , ou d^9 .

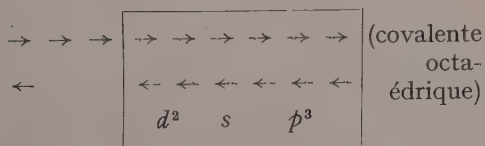
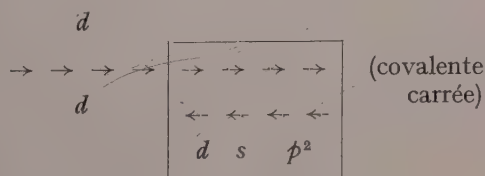
est nécessaire de renverser le spin de l'un des électrons d et de réduire ainsi le moment paramagnétique à 0. C'est le cas de Ni^{II} et Pd^{II} dans leurs complexes où la coordination est quadratique.

TABLEAU II-2.

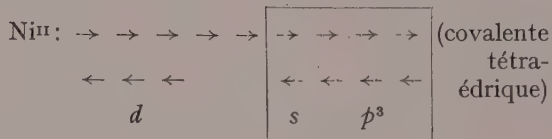
IONS	RAYONS (1) IONIQUES Å	SITES PRÉFÉRÉS	x_m (2) dans Fe_2CuO_4	x_m (2) dans Cr_2CuO_4	TYPE DE LIAISON LE PLUS PROBABLE (3)
Ni^{++}	0,78	B	0,35	0,85	covalente : carrée
Mg^{++}	0,78	B	0,275	0,60	ionique
Co^{++}	0,82	B	0,25	0,60	ionique
Zn^{++}	0,82	A	0,125	0,55	covalente : tétraédrique (fort)
Cd^{++}	1,03	A	0,075	0,50	idem
Ca^{++}	1,05		0,05		
Mn^{+++}	0,70			0,4	covalente : carrée (fort)
Fe^{+++}	0,67			0,55	covalente : tétraédrique
Cr^{+++}	0,64	B	0,35		covalente : octaédrique
Ga^{+++}	0,62			0,3	covalente : tétraédrique (fort)
Al^{+++}	0,57		0,32	1,05	ionique
Li^+	0,78	B	0,20		ionique

Les cations de configuration d^4 tel que Mn^{+++} peuvent avoir des orbites carrées ($d s p^2$) sans changement de moment paramagnétique alors que la formation d'une orbite octaédrique nécessite le renversement d'un spin ; les auteurs pensent que la liaison carrée est la plus stable :

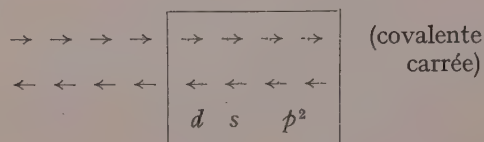
$Mn^{III} : \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow$ (ionique)



Les cations de configuration d^3 ne peuvent former des orbites hybrides octaédriques ($d^2 sp^3$) mais, ou des orbites tétraédriques ($s p^3$), ou des carrées ($d s p^2$). Pour ces dernières il



ou



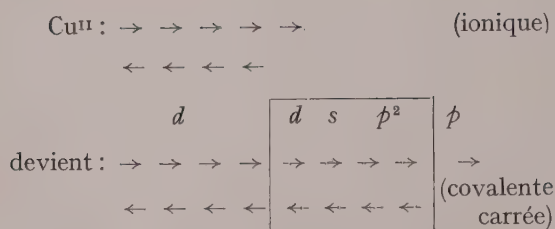
Étant donné le spin différent entre la liaison ionique et la liaison covalente il ne peut y avoir de liaisons mixtes et donc pas de liaisons carrées du nickel dans les sites octaédriques des spinelles (car dans un site octaédrique il y aurait 2 liaisons ioniques + 4 liaisons covalentes).

Enfin le cation Cu^{II} (configuration d^9) peut former 4 liaisons covalentes tétraédriques ou 4 liaisons carrées. Pour établir une de ces dernières, il est cependant nécessaire de transférer un électron de la couche d dans la couche $4 p$, situation qui paraît peu favorable au point de vue énergétique.

(1) Rayons ioniques relevés dans la thèse de Gorter, p. 14.

(2) x_m est la valeur de substituant qui rend le spinelle mixte cubique à toutes les températures.

(3) D'après Goodenough et Loeb (*loc. cit.*).



Mais comme expérimentalement la liaison carrée semble la plus stable : on l'observe en effet dans les complexes, dans certains sels et dans CuO, Goodenough et Loeb supposent son existence dans les sites octaédriques des spinelles.

Déformations quadratiques des spinelles :

Si dans un interstice octaédrique un cation forme par hybridation 4 liaisons covalentes dans un même plan, l'arrangement stérique permettra aux liaisons covalentes de se former dans l'un des 3 plans des coordonnées. A haute température il y a résonance des liaisons covalentes entre les 3 plans : les 6 liaisons sont partiellement ioniques, partiellement covalentes et il n'y a pas de distorsion de l'octaèdre. Au-dessous de la température critique les liaisons covalentes se fixent dans l'un des 3 plans et le cation du site B est alors lié aux 6 anions voisins par 4 liaisons covalentes dans un plan et par 2 liaisons ioniques. Les liaisons covalentes étant plus courtes que les ioniques, l'octaèdre élémentaire se déforme avec $c/a > 1$. Cette déformation élémentaire se transmettra à tout le réseau s'il y a une proportion suffisante d'octaèdres déformés, il faut au moins 25 % de cations sur les sites B pouvant former des « liaisons carrées ». Le type de liaison sur les sites A intervient aussi : s'il y a en effet de fortes liaisons covalentes sur les sites A, les liaisons octaédriques seront plus ioniques donc plus longues et $c/a \rightarrow 1$.

Goodenough et Loeb appliquent ce raisonnement à Fe_2CuO_4 , Mn_3O_4 , Mn_2ZnO_4 .

Cu^{II} ne peut former des « liaisons carrées » que dans les sites octaédriques : ainsi dans Fe_2CuO_4 et c'est la cause de la déformation quadratique. Le rapport des axes c/a pourrait atteindre 1,16 si tout le cuivre était sur les sites B.

Dans Mn_2ZnO_4 ($c/a = 1,14$) il y a des liaisons covalentes en même temps sur les sites A et B tandis que dans Mn_3O_4 ($c/a = 1,16$) il y a des liaisons covalentes uniquement sur les sites B.

Conclusions.

Les hypothèses de Goodenough et Loeb expliquent d'une façon satisfaisante certains de nos résultats :

1° Dans le spinelle Ga_2CuO_4 , probablement inverse, la facilité des ions Ga^{+++} à former des liaisons covalentes sur les sites A gêne la formation de telles liaisons du cuivre sur les sites B : le spinelle reste cubique.

2° Quand le cuivre est substitué dans Fe_2CuO_4 par des ions bivalents les points représentatifs de x_m en fonction du rayon ionique (fig. II-13) peuvent se répartir sur deux droites, celle à pente faible correspond aux ions Zn^{++} et Cd^{++} . Ces derniers ont une tendance très forte à former des liaisons covalentes tétraédriques : ils gênent donc aussi la formation des liaisons covalentes carrées de Cu^{++} sur les sites B.

Par contre d'autres résultats demeurent inexpliqués :

1° Cr_2CuO_4 : spinelle normal, quadratique $c/a < 1$.

2° Cr_2NiO_4 : spinelle normal, quadratique $c/a > 1$.

3° Le spinelle Al_2CuO_4 est cubique bien que la proportion d'ions Cu^{++} sur les sites B soit légèrement supérieure à 25 %.

4° Mn_2CuO_4 est cubique malgré la présence de Mn^{+++} et de Cu^{++} .

5° La faible différence des limites de substitutions de Al^{+++} et Cr^{+++} dans Fe_2CuO_4 .

6° La faible proportion (1,5 %) de Mn_3O_4 dans Fe_2CuO_4 suffisante pour inhiber la déformation quadratique alors que la maille quadratique de Mn_3O_4 peut dissoudre 45 % de Fe_2CuO_4 .

Il est très difficile d'expliquer simultanément la déformation quadratique du chromite de cuivre et celle du chromite de nickel. Les ions Ni^{++} et Cu^{++} peuvent former facilement des liaisons carrées, mais si ces liaisons existent même dans ces sites tétraédriques pourquoi ne produisent-elles pas le même effet pour les deux ions ?

L'observation des solutions $\text{Fe}_2\text{CuO}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$ et du spinelle Mn_2CuO_4 semble montrer une différence essentielle entre les déformations quadratiques dues à l'ion Cu^{++} et celles dues à l'ion Mn^{+++} .

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

I. Au cours de notre étude du rôle de l'ion cuivre bivalent Cu^{++} dans divers oxydes mixtes nous avons préparé plusieurs composés nouveaux :

Composés formés avec Co O et « $\text{Co}_2 \text{O}_3$ ».

- 1° 3 CoO, CuO : surstructure quadratique, $c/a < 1$ stable entre 950° et 720° C à l'abri de l'air,
 2° CoCuO_2 : à haute température structure inconnue isomorphe de MgCuO_2 .
 3° CoCuO_2 : à basse température à l'abri de l'air rhomboédrique isomorphe de FeCuO_2 .

Composés formés avec NiO.

- 4° $x \text{NiO}$, $(1-x) \text{CuO}$: surstructure quadratique $c/a > 1$
 $x < 0,5$ stable entre 1070° et 1020° C à l'air.
 5° $x \text{NiO}$, $(1-x) \text{CuO}$: surstructure quadratique $c/a < 1$
 $x > 0,5$ stable entre 1040° et 970° C à l'air.

Composés du type spinelle.

- 6° Cr_2CuO_4 : spinelle normal quadratique $c/a < 1$.
 7° Mn_2CuO_4 : spinelle cubique $\lambda = 0,17$ indépendant de la température.
 8° Ga_2CuO_4 : spinelle cubique.

A l'occasion des substitutions du cuivre par le nickel dans Cr_2CuO_4 nous avons aussi préparé le spinelle Cr_2NiO_4 , spinelle normal quadratique $c/a > 1$ à basse température.

II. Quand dans le réseau quadratique du ferrite ou du chromite de cuivre, on substitue Fe^{+++} , Cr^{+++} ou Cu^{++} par différents ions, la déformation quadratique diminue lentement et s'annule brusquement pour une teneur limite en substituant.

1° Cette teneur limite est principalement fonction du rayon de l'ion substituant : plus le rayon ionique est grand, plus la limite est faible.

Ce sont donc avant tout les facteurs géométriques qui déterminent la déformation et sa limite.

2° La valence de l'ion de substitution et sa préférence pour un site donné n'interviennent qu'en second lieu.

III. Les résultats acquis dans notre étude des déformations quadratiques des spinelles ont été confrontés avec les prédictions de la théorie d'ordre de Goodenough et Loeb. Cette théorie explique les déformations quadratiques de Fe_2CuO_4 , Mn_3O_4 , Mn_2ZnO_4 , $\text{Fe}_2\text{M}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_4$ par l'existence de liaisons carrées covalentes. Elle est par contre incapable d'expliquer la présence des déformations opposées dans Cr_2CuO_4 ($c/a < 1$) et Cr_2NiO_4 ($c/a > 1$) et l'absence de déformations dans Al_2CuO_4 , Mn_2CuO_4 et les solutions solides ($\text{Fe}_2\text{CuO}_4 - \text{Mn}_3\text{O}_4$) riches en ferrite.

IV. Parmi les différentes parties qui composent l'énergie cristalline (part homopolaire, énergie de répulsion, énergie électrostatique) l'énergie électrostatique est actuellement calculable. Nous avons établi une expression de cette énergie valable pour tous les spinelles en fonction des charges sur les sites A et B et du paramètre d'oxygène δ . Notre expression montre l'importance primordiale de ce paramètre, d'où la nécessité de le connaître avec précision.

Bien que les composés étudiés soient du type « ioniques » il ne semble pas que l'énergie de Coulomb soit la seule responsable de l'établissement d'un ordre. Il faudra aussi envisager des états quantiques de l'atome asymétrique.

Les déformations quadratiques décrites ici ne sont pas dues comme dans les alliages métalliques à la différence des rayons des constituants mais à l'asymétrie de certains ions tels que Cu^{++} , Ni^{++} , Mn^{+++} . La déformation dépend non seulement de l'arrangement de ces ions mais aussi de leur voisinage : Dans tous les composés que nous avons étudiés les déformations quadratiques n'existent que lorsque les voisins des ions Cu^{++} ou Ni^{++} sont des ions des métaux de transition.

C'est ainsi que dans MgO , CuO aucune surstructure quadratique n'apparaît (bien que les rayons de Mg^{++} et Ni^{++} soient très peu différents) et que les spinelles Al_2CuO_4 et Ga_2CuO_4 sont cubiques.

Parmi les nouveaux composés quadratiques préparés les plus stables sont ceux pour lesquels le rapport des axes c/a est inférieur à l'unité :

— x NiO ($1-x$) CuO x est plus stable pour $x > 0,5$ avec $c/a < 1$ que pour $x < 0,5$ avec $c/a > 1$;

— pour Cr_2CuO_4 : $c/a < 1$ est indépendant de la température de trempe tandis que pour Fe_2CuO_4 $c/a > 1$ varie avec la température.

Nous avons montré que les déformations quadratiques dans les systèmes MO—CuO et dans les spinelles étaient propres aux « ions » Cu^{++} , Ni^{++} .

Ces « ions » deviennent asymétriques dans le voisinage d'un ion d'un métal de transition

et leur arrangement entraîne la déformation du réseau.

Nous proposons d'appeler *ordre d'asymétrie* ce nouveau type d'ordre dû à l'asymétrie de certains « ions ».

Une étude, semblable à la nôtre, du comportement des ions Ni^{++} et Mn^{+++} reste à faire afin d'apporter aux théoriciens de nouveaux éléments sur ces phénomènes d'ordre et de déformation dans des composés dits « ioniques ».

BIBLIOGRAPHIE. II

- ANDERSON, P. W. (1956). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 102, 1008.
- BERTAUT, F. (1950). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 230, 213.
- BERTAUT, F. (1952). — *J. Phys. Radium*, Fr., 13, 499.
- BERTAUT, F. et DELORME, C. (1953). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 236, 74.
- BERTAUT, F. et DELORME, C. (1954). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 239, 505.
- BETHE, H. A. (1935). — *Proc. r. Soc.*, Ser. A, G.-B., 150, 552.
- DE BOER, F., VAN SANTEN et VERWEY, E. J. (1950). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., 18, 1032.
- BRAGG (1915 a). — *Nature*, G. B., 95, 561.
- BRAGG (1915 b). — *Philos. Mag.*, G. B., 30, 305.
- BRAGG et WILLIAMS (1934). — *Proc. r. Soc.*, Ser. A, G. B., 145, 699.
- BRAUN, P. B. (1952). — *Nature*, G. B., 170, 1123.
- COWLEY, J. M. (1950). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 77, 669.
- DELORME, C. (1955). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 241, 1588.
- DELORME, C. (1956). — *Acta Crystallogr.*, 9, 200.
- GINETTI, Y. (1954). — *Bull. Soc. chim. Belg.*, 63, 209.
- GOODENOUGH et LOEB (1955). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 98, 391.
- GORTER, E. W. (1954). — *Philips Res. Rep.*, Netherl., 9, 295.
- GREENWALD, PICKART, S. J. et GRANNIS (1954). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., 22, 1597.
- KORDES et ROTTIG (1951). — *Z. anorg. allg. Chem.*, Dtsch., 264, 34.
- LOTGERING, F. K. (1956). — Thèse, Utrecht.
- MASON, B. (1947). — *Amer. Mineral.*, 32, 426.
- MAXWELL, L. R. et PICKART, S. J. (1953). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 92, 1120.
- MURDIE, H. F., SULLIVAN, B. F., FLOYD et MAUER (1950). — *B. S. J. Research*, 45, 35.
- NEEL, L. (1948). — *Ann. Phys.*, Fr., 3, 137.
- NEEL, L. (1950). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 230, 190.
- PAUTHENET, R. et BOCHIROU, L. (1951). — *J. Phys. Radium*, Fr., 12, 249.
- ROMEIJN, F. C. (1953). — *Philips Res. Rep.*, Netherl., 8, 356.
- SAMUEL SMART, J. (1954). — *Phys. Rev.*, U. S. A., 94, 847.
- SANTEN, Van (1950). — *Philips Res. Rep.*, Netherl., 5, 282.
- TEMPLETON, D. H. (1955). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., 23, 1629.
- VERWEY, E. J. et HEILMANN (1947). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., 15, 175.
- VERWEY, E. J., DE BOER, F. et VAN SANTEN (1948). — *J. chem. Phys.*, U. S. A., 16, 1091.
- WEIL, L., BERTAUT, F. et BOCHIROU, L. (1950). — *J. Phys. Radium*, Fr., 12, 252.

Une méthode auxiliaire pour la détermination des classes de symétrie d'orientation : la dispersion anormale des rayons X.

Application à la détermination du groupe de symétrie de position de la niocalite.

PAR R. KERN,

Institut de Minéralogie et de Cristallographie de Nancy.

A. RIMSKY,

Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Sorbonne, Paris.

ET J.-C. MONIER,

Laboratoire de Minéralogie de Caen.

Sommaire. — Dans le cas de la dispersion anormale la symétrie d'orientation des figures de diffraction des rayons X est la même que celle de la classe de symétrie d'orientation du cristal étudié.

On étudie le groupe de symétrie de position de la niocalite à l'aide de la radiation $K\alpha$ du cuivre. La dispersion anormale permet de conclure au groupe B 222, les groupes $Bm2m$ et Bmm étant éliminés.

Cette méthode est générale et applicable aux cristaux contenant au moins un atome de numéro atomique supérieur à 20.

I. — INTRODUCTION.

La symétrie d'orientation des figures de diffraction permet de déterminer la classe de symétrie des cristaux à un centre de symétrie près (loi de Friedel, 1913); on distingue ainsi les 11 classes de Laue. Le pas suivant de l'analyse consiste à tenir compte des lois d'extinction des rayons X et à déterminer le groupe de symétrie de position. Cette détermination n'est pas univoque si l'on ne connaît que la classe de Laue du cristal en question. On est alors obligé de rechercher des informations complémentaires par le truchement de méthodes auxiliaires d'ordre divers. Ce sont la morphologie, les figures de corrosion, la piézo et pyroélectricité et le pouvoir rotatoire.

La mise en évidence de ces propriétés n'est pas toujours possible, soit que l'effet recherché est trop faible, soit que la substance ne se prête pas à l'étude de la propriété en question. Citons le cas des cristaux conducteurs pour la piézo et

pyroélectricité, celui des cristaux biaxes de trop petite taille en ce qui concerne le pouvoir rotatoire.

Une autre méthode préconisée par A. J.C. Wilson (1949 et 1950), basée sur la statistique des intensités diffractées par un cristal, conduit souvent au succès; l'intensité diffractée par un cristal centrosymétrique est supérieure à celle donnée par un cristal non centré.

La méthode très simple que nous utilisons est applicable à tous les cristaux contenant au moins un élément de numéro atomique supérieur à 20; elle consiste à tirer profit de la dispersion anormale des rayons X. La méthode est simple, car il suffit pour cela d'inspecter visuellement les clichés des rayons X monochromatiques obtenus avec les anticathodes courantes.

2. — PRINCIPE DE LA MÉTHODE.

Dans le cas de la dispersion anormale des rayons X nous savons depuis les expériences de

Coster, Knoll et Prins (1930) que la loi de Friedel n'est plus valable pour les cristaux non centrosymétriques. Bijvoet et ses élèves (1954 et 1955) ont su tirer grand parti de ce phénomène pour la détermination des structures absolues et la détermination expérimentale des phases. Pepinsky et Okaya (1956) ont étendu le problème à la détermination directe de plusieurs structures. Monier et Kern (1955 et 1956) ont appliqué cette méthode au cours d'études sur la croissance des cristaux.

Soit J atomes en des positions r_j dans la maille dont les facteurs de diffusion f_j sont des nombres réels et soit n atomes de positions r_n qui dispersent anomalement les rayons X et dont les facteurs de diffusion sont des nombres complexes

$$|f_n| e^{i\delta_n} = f'_n + i \Delta f''_n \quad (1)$$

Du point de vue pratique le terme imaginaire $\Delta f''_n$ est important pour les éléments de numéro atomique supérieur à 20 et pour des rayonnements Cu K α , Cr K α , MoK α , d'après les calculs de Dauben et Templeton (1955).

Soit R le vecteur joignant l'origine à un nœud de l'espace réciproque de composantes $h \ k \ l$. Le facteur de structure de la réflexion R sera :

$$F_R = \sum_j f_j e^{2\pi i (R, r_j)} + \sum_n (f'_n + i \Delta f''_n) e^{2\pi i (R, r_n)} \quad (2)$$

En groupant l'ensemble j des diffuseurs normaux avec la partie réelle des n diffuseurs anomaux il vient, avec $j + n = g$,

$$F_R = \sum_g f_g e^{2\pi i (R, r_g)} + i \sum_n \Delta f''_n e^{2\pi i (R, r_n)} \quad (3)$$

La quantité conjuguée de F_R est :

$$F_R^* = \sum_g f_g e^{-2\pi i (R, r_g)} - i \sum_n \Delta f''_n e^{-2\pi i (R, r_n)} \quad (4)$$

Le produit de (3) et (4) donne l'intensité diffractée suivant R :

$$(5) \quad I_R = \sum_g \sum_{g'} f_g f_{g'} e^{2\pi i (R, r_g - r_{g'})} + \sum_n \sum_{n'} \Delta f''_n \cdot \Delta f''_{n'} e^{2\pi i (R, r_n - r_{n'})} - i \sum_g \sum_n f_g \cdot \Delta f''_n e^{2\pi i (R, r_g - r_n)} + i \sum_n \sum_g \Delta f''_n \cdot f_g e^{2\pi i (R, r_n - r_g)}.$$

Ce qui peut s'écrire aussi :

$$(6) \quad I_R = \sum_g \sum_{g'} f_g f_{g'} \cos 2\pi (R, r_g - r_{g'}) + \sum_n \sum_{n'} \Delta f''_n \cdot \Delta f''_{n'} \cos 2\pi (R, r_n - r_{n'}) + 2 \sum_g \sum_n f_g \cdot \Delta f''_n \sin 2\pi (R, r_g - r_n).$$

En exprimant de la même façon l'intensité diffractée suivant la direction \bar{R} , de composantes $\bar{h} \ \bar{k} \ \bar{l}$, et en effectuant la différence $\Delta I = I_R - I_{\bar{R}}$ on obtient :

$$\Delta I = 4 \sum_n \Delta f''_n \sum_g f_g \sin 2\pi (R, r_g - r_n). \quad (7)$$

Dans le cas d'un cristal contenant un seul diffuseur anormal par maille on a :

$$\Delta I = 4 \Delta f'' \sum_j f_j \sin 2\pi (R, r_j - r_1). \quad (8)$$

2.1. Discussion.

2.1.1. Cristal centrosymétrique.

L'ensemble des vecteurs $r_j - r_1$ de la maille peut être classé en deux sous-ensembles de signe contraire (on pourrait faire le même raisonnement sur la relation (5)) ; la fonction sinus étant impaire, $\sum_j \sin 2\pi (R, r_j - r_1)$ est nul. On a donc bien $\Delta I = 0$.

2.1.2. Cristal non centré.

Le vecteur $r_j - r_1$ est indépendant de l'origine ; ΔI est donc indépendant de l'origine, ce qui est évident.

ΔI n'est jamais nul dans le cas d'une structure non centrée (voir 2.1.1.) sauf pour les directions particulières du vecteur réciproque R . En effet, si pour une valeur particulière de R , on peut diviser l'ensemble des produits scalaires $(R, r_j - r_1)$ en deux sous-ensembles égaux en valeur absolue mais de signe contraire, la fonction sinus étant impaire, on a $\Delta I = 0$.

Le produit scalaire $(R, r_j - r_1)$ décrit un ensemble de plans structuraux ; il est possible d'obtenir deux sous-ensembles symétriques, lorsque le vecteur R est perpendiculaire à un élément de symétrie d'orientation disparu par rapport à la classe de symétrie d'orientation de degré de symétrie double.

La disparition de ΔI étant conditionnée par la position mutuelle de R et des éléments de symétrie d'orientation, on utilisera la règle pratique suivante :

ΔI est nul pour tous les vecteurs dont les composantes $h\ k\ l$ sont les indices de Miller d'une forme cristallographique $\{h\ k\ l\}$ non modifiable par rapport à la forme $\{k\ k\ l\}$ de la classe correspondante centrosymétrique.

Or il existe dans chaque classe d'orientation une ou plusieurs formes caractéristiques ; la symétrie des figures de diffraction est donc caractéristique pour chacune des 32 classes dans le cas de la dispersion anormale.

2.2. Remarques.

2.2.1. Si on localise l'atome dispersif du cristal (qui est toujours un atome lourd) par la méthode de Patterson, l'expression (6) n'est autre que la partie imaginaire du facteur de structure si cet atome est placé à l'origine. Bijvoet a utilisé ce résultat, sous un formalisme légèrement différent, pour établir les structures par voie directe.

2.2.2. Le vecteur $r_j - r_1$ décrit la structure à partir de l'atome dispersif. Les valeurs de ΔI de (8) décrivent donc entièrement la structure du cristal à partir de cet atome. Par inversion de Fourier l'expression (8) donne :

$$\frac{1}{A} \sum_R \Delta I \sin 2\pi (R, r).$$

La carte représentative de cette transformée de Fourier utilisant les ΔI comme coefficients, donc directement accessibles à l'expérience, décrit la structure cristalline ; l'atome dispersif se trouve à l'origine de cette carte (Pepinsky et Okaya, 1956).

Dans le cas de n atomes dispersifs par maille (5) cette carte donne la structure cristalline superposée n fois ; cette carte est une fonction de Patterson hautement déconvoluée, donc très facile à interpréter.

3. — APPLICATION A L'ÉTUDE DU GROUPE DE SYMÉTRIE DE LA NIOCALITE.

La niocalite a été décrite par E. H. NICKEL (1956) comme une espèce chimique de formule (à 5 % près) $\text{Ca}_4\text{Nb Si}_2\text{O}_{10} (\text{OH}, \text{F})$; la densité est de $3,32\text{ g cm}^{-3}$; la symétrie serait probablement monoclinique. L'auteur donne 5 raies de diffraction Debye-Scherrer.

Lors d'un voyage au Canada nous avons recueilli sur le même gisement (Oka dans le Québec) que celui indiqué par Nickel, des échantillons de niocalite afin de préciser la cristallographie de cette espèce.

3.1. Morphologie.

Les cristaux jaune clair de l'ordre de 5 mm^3 , sont inclus dans des carbonates de Ca et Sr fortement recristallisés. Les individus donnent au goniomètre optique des réflexions à $0,5^\circ$ près. Ils présentent comme formes un prisme droit et une base ; les faces du prisme font 84° et 96° . Souvent deux individus sont maclés en croix ; leurs arêtes du prisme sont en commun et les faces du prisme font 22° .

L'étude optique nous a révélé que chaque individu est en réalité constitué de quelques cristaux n'ayant pas d'orientation mutuelle malgré l'aspect morphologique décrit plus haut. A la biréfringence de l'espèce cristalline s'ajoute une biréfringence accidentelle provenant de tensions internes.

Il s'agit probablement de cristaux formés à haute température qui ont subi une transformation ; nous n'avons cependant pu mettre en évidence la transformation inverse en chauffant la niocalite jusqu'à 1000°C .

3.2. Cliché Debye-Scherrer.

Le tableau 1 donne la liste des équidistances des plans réticulaires à l'aide du rayonnement $\text{Cu K}\alpha$; nous avons retrouvé les raies indiquées par Nickel ; il s'agit bien de la niocalite.

TABLEAU 1.

$d_{h\ k\ l}$	7,2	5,7	4,9	4,48	4,22	3,32	3,02	2,86
\AA	10	5	5	5	5	30	100	60
$d_{h\ k\ l}$	2,70	2,55	2,48	2,43	2,28	2,26	2,02	1,99
\AA	10	10	10	5	10	10	20	5
$d_{h\ k\ l}$	1,93	1,84	1,80	1,78	1,71	1,67	1,55	1,14
\AA	5	20	20	5	30	5	20	5

3.3. Clichés de Laue.

Les clichés mettent en évidence la classe de Laue $m\ m\ m$.

3.4. Étude du réseau réciproque.

Sur une partie monocristalline d'un individu de niocalite on a photographié l'espace réciproque au moyen du rétigraphe Rimsky (1952) ; radiation $\text{Cu K}\alpha_1\alpha_2 = 1,53867\ \text{kX}$. Les strates étudiées sont : $h\ k\ 0$; $h\ k\ 1$; $h\ k\ 2$; $0\ k\ 1$; $3\ k\ 1$.

La maille directe est orthorhombique de paramètres : $a = 7,339 \pm 3\ \text{kX}$; $b = 10,432 \pm 4\ \text{kX}$; $c = 20,285 \pm 6\ \text{kX}$; $V = 1553\ (\text{kX})^3$.

En prenant la masse moléculaire donnée par la formule de Nickel ($486 \pm 25\ \text{gmol}^{-1}$) et la densité $d_m = 3,32\ \text{g cm}^{-3}$, que nous avons vérifiée, on trouve $Z = 6,4 \pm 3$ molécules par maille.

Une analyse de spectrographie d'émission X, faite par M^{me} Gasperin, que nous remercions ici, nous révèle une présence de tantale du même ordre de grandeur que celle du Nb ; accessoirement on trouve Mn, Fe, U. En substituant à la place de Nb, $2/3\ \text{Nb} + 1/3\ \text{Ta}$, on trouverait par exemple, $Z = 6,0 \pm 3$ molécules par maille. On peut considérer que $Z = 6$.

3.5. Choix du groupe de symétrie de position.

Les extinctions observables sont :

$h + 1 = 2n + 1$. Les groupes possibles sont $B\ m\ m\ m$; $B\ 222$; $B\ m\ 2\ m$. Ces trois groupes

appartiennent aux trois classes : holoédrie, hémiedrie holoaxe, hémiedrie pyramidale.

La piézoélectricité n'a pas donné de résultat pouvant exclure la classe centrosymétrique. Le pouvoir rotatoire est impossible à détecter sur des cristaux orthorhombiques de si petite taille.

Nous avons profité du fait que les cristaux contiennent des atomes de Nb. Pour la radiation $\text{CuK}\alpha$ la valeur de $\Delta f''$ est de 2,8 électrons Thomson ; on pouvait donc prévoir que pour certaines réflexions on obtienne $\Delta I \neq 0$ si le cristal est non centré. Pour la classe $m\ 2\ m$ on a par exemple :

$$I_{hkl} = I_{h\bar{k}l} \quad I_{okl} = I_{o\bar{k}l}$$

par contre pour la classe 222 , on aurait :

$$I_{hkl} \neq I_{h\bar{k}l} \quad I_{okl} = I_{o\bar{k}l}$$

Il suffit donc d'examiner de près deux rétiogrammes, l'un $0\ k\ l$, l'autre par exemple, $3\ k\ l$. Pour ce faire, nous avons fait tourner le cristal autour de (100) et enregistré sur un même film photographique le plan réciproque $0\ k\ l$ et $3\ k\ l$; afin d'être dans des conditions géométriques de diffraction très voisines, nous avons conservé le même cône de diffraction.

La comparaison de ces deux plans confirme, d'une part le mode de réseau B, d'autre part que la classe $m\ m\ m$ est exclue. Les conditions d'intensité requises par $m\ 2\ m$ ne sont pas vérifiées, par contre, celles de la classe 222 le sont. Le tableau 2 montre bien que le cristal en question appartient à 222 .

TABLEAU 2.

$3\ k\ l$	$I_{3kl} : I_{3k\bar{l}}$	$3\ k\ l$	$I_{3kl} : I_{3k\bar{l}}$	$0\ k\ l$	$I_{0kl} : I_{0k\bar{l}}$
351	≈ 1	3105	≈ 1	052	≈ 1
353	≈ 1	3107	≈ 1	054	≈ 1
355	≈ 1	3111	≈ 1	056	≈ 1
357	≈ 1	3113	≈ 1	058	≈ 1
359	≈ 1	3115	≈ 1	062	≈ 1
361	≈ 1	3117	≈ 1	064	≈ 1
363	≈ 1	3119	≈ 1	066	≈ 1
365	≈ 1	3121	≈ 1	068	≈ 1
367	≈ 1	381	≈ 1	0610	≈ 1
369	≈ 1	383	≈ 1	0612	≈ 1
3611	≈ 1	385	≈ 1	072	≈ 1
3613	≈ 1	387	≈ 1	074	≈ 1
371	≈ 1	389	≈ 1	076	≈ 1
373	≈ 1	391	≈ 1	078	≈ 1
375	≈ 1	397	≈ 1	082	≈ 1
377	≈ 1	399	≈ 1	084	≈ 1
3101	≈ 1				
3103	≈ 1				

CONCLUSION.

Nous avons montré que dans le cas où les méthodes physiques ne permettent pas d'éliminer certaines classes de symétrie, la dispersion anormale permet de le faire. Cette méthode ne demande aucune manipulation supplémentaire par rapport aux méthodes traditionnelles de la

diffraction des rayons X. Il suffit de faire une inspection visuelle soignée des clichés. Notons bien que cette méthode ne permet de conclure que si le phénomène est suffisamment important pour se manifester à nos sens. Dans le cas contraire, comme d'ailleurs pour toutes les autres méthodes habituelles il n'est pas permis de décider.

BIBLIOGRAPHIE

- BIJVOET, J. M. (1954). — *Nature*, G. B., 173, 888.
 BIJVOET, J. M. (1955). — *Endeavour*, G. B., 14, n° 54, 71.
 COSTER, KNOLL et PRINS (1930). — *Z. Phys., Dtsch.*, 63, 345.
 DAUBEN, Ch. et TEMPLETON, D. H. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 841.
 FRIEDEL, G. (1913). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 157, 1533.
 JAMES, R. W. (1950). — *Optical Principles of the Diffraction of X Rays*, G. Bell, London.
 KERN et MONIER (1955). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 240, 2430.
 KERN et MONIER (1955). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 585.
 MONIER et KERN (1955). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 241, 69.
 MONIER et KERN (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 495.
 NICKEL, E. N. (1956). — *Amer. Mineral.*, 41, 785.
 PEPINSKY, R. et OKAYA (1956). — *Proc. nation. Acad. Sci., U. S. A.*, 42, 286.
 RIMSKY, A. (1952). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 500.
 WILSON, A. J. C. (1950). — *Acta Cryst.*, 3, 397.
 WILSON, A. J. C. (1949). — *Acta Cryst.*, 2, 318.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
 (1958). LXXXI, 107-9.

Gallates et aluminates isomorphes de la géhlénite

PAR A. DURIF ET F. FORRAT,

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.

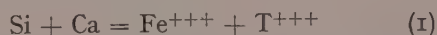
Sommaire. — On décrit les gallates et aluminates de formule CaTM_3O_7 où $\text{M} = \text{Al}$ ou Ga et $\text{T} =$ Métal de terre rare. Les aluminates ont été préparés avec $\text{T} = \text{La}$, Pr , Sm et Y ; les gallates avec $\text{T} = \text{La}$, Pr , Nd et Sm . Ces composés dérivent de la géhlénite : $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ par la double substitution $\text{Si} + \text{Ca} = \text{Al} + \text{T}$.

L'étude montre une fois de plus la possibilité de substitution totale du silicium dans un silicate sans changement de structure.

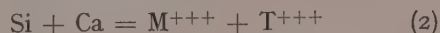
Introduction.

Les grenats ferrimagnétiques des terres rares découverts par Bertaut et Forrat (1956) ont pour formule $\text{T}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{T} =$ métal des terres rares ou Yttrium) et la structure des grenats silicates de formule $\text{A}_2\text{B}_3(\text{SiO}_4)_3$ où A est un ion trivalent tel que Fe ou Al et B un gros ion bivalent tel que Ca ou Mn^{++} .

On peut passer du grenat $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ (andradite) au grenat ferrimagnétique $\text{T}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ par la double substitution :



D'une manière plus générale on peut envisager la double substitution :



où M^{+++} est un cation trivalent (métal de transition, Al, Ca, ...) et T un métal des terres rares ou l'yttrium (Pertaut et Forrat, 1956).

Ce travail rentre dans le cadre d'une étude systématique de la possibilité de la substitution (2) dans divers silicates.

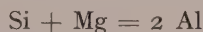
Dans le présent mémoire nous étudions la substitution (2) dans le groupe des mélilités et plus particulièrement dans le cas de la géhlénite.

La géhlénite, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, cristallise dans le groupe $\text{P}\bar{4}_2\text{1m}$ (D_{2d}^3) (Raaz, 1930, 1932).

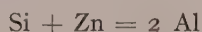
La maille quadratique élémentaire renferme deux molécules avec la répartition atomique suivante, d'après Raaz :

4 Ca en (e)	2 O_I en (c)
4 Al en (e)	4 O_{II} en (e)
2 Si en (a)	8 O_{III} en (f)

On peut considérer la géhlénite comme dérivant de la mélilite par la double substitution :



ou de l'hardystonite par la double substitution :



Les paramètres des mailles quadratiques de ces silicates sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Paramètres des silicates du groupe des mélilités.

FORMULES	a	c	c/a	NOM MINÉRA- LOGIQUE
$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	7.73 Å	5.01 Å	0.648	mélilite
$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$	7.83	4.99	0.637	hardysto- nite
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	7.69	5.10	0.663	géhlénite

Préparation.

Tous ces composés de formule générale CaTM_3O_7 ont été préparés par décomposition du mélange des nitrates à 400° C suivie d'une calcination prolongée à 1300° C (12 heures).

Identification.

Les règles d'extinction (1) et les dimensions des mailles déduites de l'étude des diagrammes Debye-Scherrer montrent l'isotypie parfaite de

ces composés avec les silicates du groupe des mélilités. Le dépouillement d'un diagramme Debye-Scherrer de $\text{CaSmGa}_3\text{O}_7$ est reproduit dans le tableau II et le début d'un enregistre-

TABLEAU II.

Dépouillement d'un diagramme de $\text{Ga}_3\text{Sm CaO}_7$.

I	h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$
f	110	5.44	5.57
f	001	5.13	5.22
f	111	3.76	3.80
m	201	3.12	3.14
F	211	2.89	2.92
m	220	2.76	2.78
m	002	2.59	2.61
M	310	2.47	2.49
f	102	2.46	2.47
f	221	2.44	2.45
f	311	2.23	2.25
f	212	2.09	2.10
f	321	2.01	2.01
m +	400	1.963	1.969
m	222	1.896	1.903
m +	330	1.850	1.856
F	411-412	1.794	1.801
			1.794
m	420	1.756	1.761
f	331	1.745	1.749
F	421	1.658	1.668
f	203	1.584	1.590
f	402	1.568	1.571
F	213	1.555	1.559
m	332	1.510	1.512
f	511	1.479	1.481
f	223	1.471	1.474
m	422	1.457	1.459
f	303	1.446	1.449
f	313	1.423	1.425
F	521	1.408	1.408
m +	440	1.391	1.392
m +	323	1.357	1.360
m +	600	1.312	1.313
m +	004	1.302	1.304
F	413	1.285	1.286
m	333	1.268	1.269
m +	611	1.257	1.257
F	442	1.228	1.229
m +	621	1.212	1.212
F	541	1.198	1.198
m	224	1.181	1.181
F	602	1.173	1.173
m +	503-304	1.168	1.168
f	314	1.156	1.156
F	513	1.155	1.155

ment effectué au diffractomètre dans la figure 1. Le calcul de quelques intensités de raies confirme l'isotypie de ces composés avec les silicates correspondants.

Ces composés cristallisent donc dans le groupe

(1) $h00$, avec $h = 2n$.

d'espace D_{2d}^3 - $P4_2m$ avec la distribution suivante des positions atomiques :

2 T + 2 Ca en (e)	2 O _I en (c)
4 M en (e)	4 O _{II} en (e)
2 M en (a)	8 O _{III} en (f)

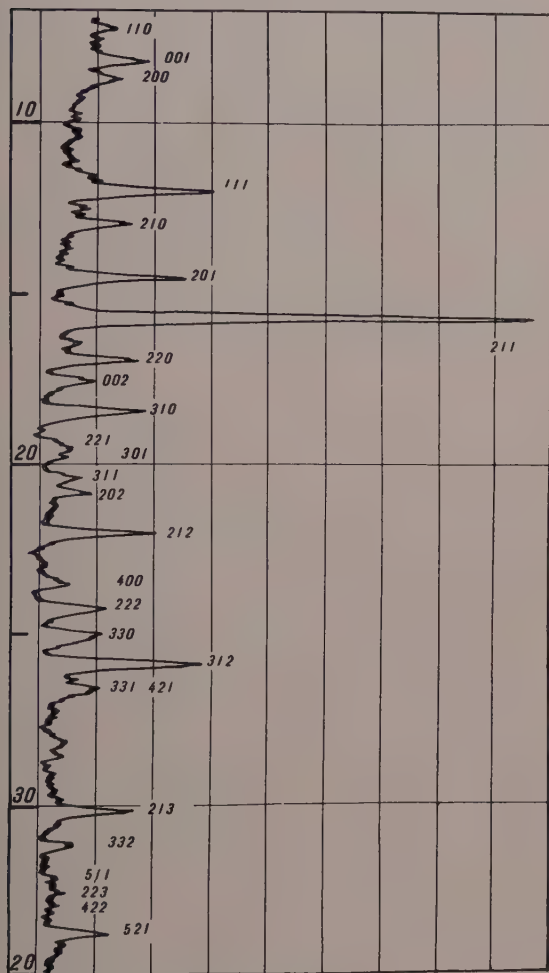


FIG. 1. — Diffractogramme de Al_3SmCaO_7 .

Conditions de stabilité et nature de l'ion M.

Deux séries de composés ayant la formule $CaTM_3O_7$ ont été préparées :

Série I : T = La, Pr, Sm et Y M = Al
Série II : L = La, Pr, Nd et Sm M = Ga

Les paramètres de leurs mailles sont représentés dans les tableaux III et IV. Les terres rares sont ici classées dans l'ordre croissant de leur nombre atomique Z. Leurs rayons ioniques décroissent dans le même ordre (contraction des lanthanides). Il n'a pas été possible de préparer des composés contenant Ga avec les métaux des terres rares dont le rayon ionique est inférieur à celui du samarium alors que dans la série des aluminates les composés $CaTAl_3O_7$ sont encore stables pour T = Y ou Ho. En d'autres termes, si l'on considère les composés $CaTAl_3O_7$, la substitution de l'aluminium par le gallium qui possède un plus grand rayon ionique (r. Al = 0,57 Å, r. Ga = 0,642 Å) déplace la stabilité des composés $CaTM_3O_7$ vers les grands rayons de T. Cela explique peut-être notre échec de préparation des composés de formule $CaTM_3O_7$ avec M = Fe, ce dernier métal ayant un rayon ionique supérieur à celui du gallium.

TABEAU III.

Paramètres des aluminates.

FORMULES	a	c	c/a
Al_3LaCaO_7	7.81	5.17	0.66 ₂
Al_3PrCaO_7	7.77	5.13	0.66 ₀
Al_3SmCaO_7	7.74	5.09	0.65 ₇
Al_3YCaO_7	7.69	5.04	0.65 ₅

TABEAU IV.

Paramètres des gallates.

FORMULES	a	c	c/a
Ga_3LaCaO_7	7.94	5.28	0.66 ₅
Ga_3PrCaO_7	7.92	5.24	0.66 ₂
Ga_3NdCaO_7	7.90	5.23	0.66 ₂
Ga_3SmCaO_7	7.87 ₅	5.21 ₅	0.66 ₂

Nous tenons à présenter à M. Bertaut, Directeur de Recherches nos remerciements pour l'aide qu'il nous a apportée au cours de cette étude. Les préparations chimiques ont été effectuées par M^{me} R. Pauthenet.

BIBLIOGRAPHIE

- BERTAUT, F. et FORRAT, F. (1956). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 243, 1219.
BERTAUT, F. et FORRAT, F. (1956). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 242, 382.
RAAZ, F. (1930). — *S. B. Akad. Wiss. Wien, math. Naturwiss. Kl. I*, 139, 645.
RAAZ, F. (1932). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 42, B, 72.

Le rôle du pyroxène dans l'histoire de la cristallisation du granite à biotite et amphibole des Crêtes (Vosges)

PAR C. GAGNY,

Laboratoire de Pétrographie, Sorbonne.

Sommaire. — La paragenèse du granite à biotite et amphibole de l'association des Crêtes est décrite et discutée. Le granite, primitivement à pyroxène, amphibole et biotite, a évolué, par recristallisation *in situ* de son pyroxène, en un granite à amphibole et biotite.

Le granite à biotite et amphibole des Crêtes se présente sous l'aspect d'une roche à grands cristaux rectangulaires de feldspath potassique, se détachant sur un fond sombre de biotite et d'amphibole assez largement cristallisées. En outre, de petits cristaux rosâtres de plagioclase parsèment la roche.

Le microscope permet de préciser la paragenèse de ces différents cristaux. La biotite, en lattes assez trapues, à fort pléochroïsme brun-rouge à clair, contient de nombreuses inclusions de zircon et d'apatite. L'amphibole, très proche de la trémolite par ses propriétés chimiques et optiques, est largement cristallisée ; elle est automorphe, légèrement postérieure à la biotite, quoique souvent amphibole et biotite puissent aussi cristalliser simultanément. Du sphène est parfois associé à cette amphibole et permet de résorber la forte teneur en titane. Le plagioclase s'est développé ensuite en cristaux sub-automorphes ; son abondance ne peut pas être appréciée, car il a subi une corrosion considérable par le feldspath sodi-potassique, ce dernier s'étant formé en grands phénoblastes perthitiques. Il y a eu, parfois, formation d'une myrmékite qui serait, dans ce cas, un faciès de corrosion. Cette corrosion a déjà été signalée par Friedlaender et Niggli (1931). Le calcium est entré dans la composition des amphiboles en raison de la forte teneur de la roche en magnésium, ce qui lui a interdit de jouer un rôle dans la composition des plagioclases qui sont anormalement sodiques. Ceci peut expliquer la facilité avec laquelle les plagioclases ont été convertis en feldspath perthitique sodi-potas-

sique. Enfin le quartz est généralement représenté en cristaux interstitiels et indique la fin de la paragenèse.

Dans le cadre de cette association minéralogique, il faut étudier le rôle que jouent des nids formés presque uniquement d'amphibole et de biotite, en petites lattes enchevêtrées. Ces nids ont un diamètre de l'ordre de 1 à 3 millimètres et peuvent contenir une trentaine de lamelles bien cristallisées. Leur ordre de grandeur n'est donc en rien comparable au grain du granite, qui est grossièrement grenu à porphyroblastes de feldspath sodi-potassique. De plus, l'amphibole qui est contenue dans ces nids a une biréfringence légèrement inférieure à celle de l'amphibole largement cristallisée ; elle se rapprocherait peut-être d'une ferro-trémolite. Ces nids ont une organisation à peu près constante : la biotite a tendance à former une couronne de lattes, autour d'un noyau plus particulièrement composé de cristaux d'amphibole. La présence de cette association minérale au sein d'un granite a une signification importante du point de vue pétrogénétique.

C'est l'étude des filons de microgranite à pyroxène qui permet d'établir une argumentation solide. En effet dans ces roches, on peut observer du diopside en larges cristaux automorphes, ainsi que sa conversion ultérieure, par étapes successives, en amphibole et biotite. Ce phénomène a déjà été décrit dans les microgranites à pyroxène des Vosges par plusieurs auteurs et notamment par Jung, J. (1928) et Choubert (1936).

Il est logique de penser que ces mêmes nids,

présents dans la plupart des granites à biotite et amphibole des Crêtes, sont l'expression de la

recristallisation d'un pyroxène, formé au début de la genèse de ces granites. Un dernier argu-

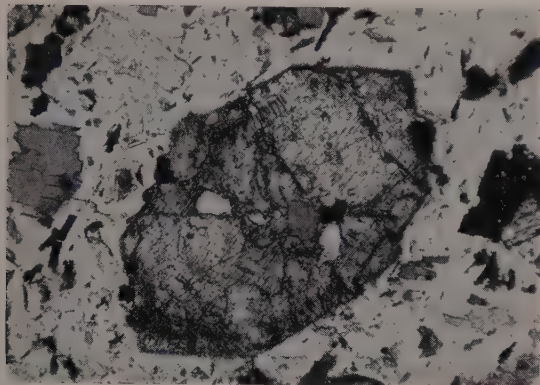


FIG. 1. — Microphotographie d'un pyroxène automorphe de la série diopside-augite dans un microgranite à pyroxène des environs du col de Grosse-Pierre (Vosges). La recristallisation en amphibole et biotite s'est amorcée en certains points de sa périphérie (Lumière naturelle, grossissement 25).

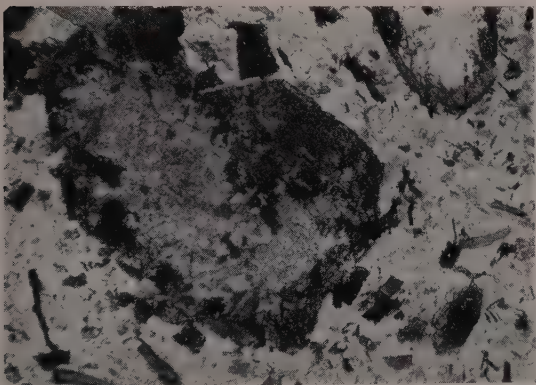


FIG. 2. — Dans la même plaque mince de microgranite, microphotographie d'une des étapes de la conversion du pyroxène par recristallisation en amphibole et biotite. Le pyroxène est représenté par de petits îlots résiduels. Il a été remplacé par de l'amphibole et par de la biotite qui a tendance à former une couronne plus externe (Lumière naturelle, grossissement 25).

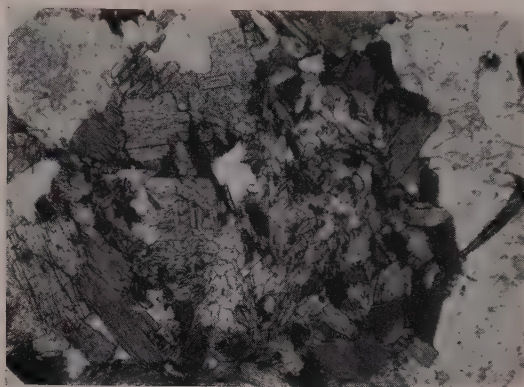


FIG. 3. — Microphotographie d'un nid formé d'amphibole et de biotite en petites lattes enchevêtrées, dans un granite à biotite et amphibole du col de Grosse-Pierre. Ces nids, par leur composition, leur organisation et leur dimension, représentent une étape plus avancée de la conversion du pyroxène qui n'est plus exprimé minéralogiquement (Lumière naturelle, grossissement 25).

ment permet d'assurer le fait : il est fréquent de distinguer, au centre des amphiboles largement cristallisées du granite, un noyau de pyroxène de la série diopside-augite.

Ceci nous oblige à compliquer quelque peu le schéma du début de la paragenèse : celle-ci a débuté par la formation de pyroxène ; puis ce pyroxène a été détruit et remplacé par de l'amphibole et de la biotite, ce phénomène se passant à l'échelle du cristal. Cette conversion fut sans doute contemporaine de la cristallisation, dans le granite, de la biotite et de l'amphibole en grands éléments. On a ici une preuve du fait que la cristallisation d'un granite est une opération qui s'est poursuivie pendant une longue période et a comporté des faciès minéralogiques successifs.

BIBLIOGRAPHIE

CHUBERT, G. (1935). — *Bull. Soc. géol. Fr.*, 5, 633.
FRIEDLAENDER, C. et NIGGLI, P. (1931). — *Schweiz. miner. petrogr. Mitt.*, 11, 365.

JUNG, J. (1928). — *Mém. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, 2, 355.

Explication de la présence de cristallites basiques dans les verres acides

PAR R. BROUSSE,

Laboratoire de Pétrographie, Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Les cristallites basiques ne doivent pas être considérés comme des produits de dévitrification car, on peut montrer, qu'ils ont été formés par des ions expulsés hors du magma volcanique, encore à l'état fondu, de manière que ce dernier puisse avoir une composition qui convienne à la formation d'un verre.

I. — Introduction.

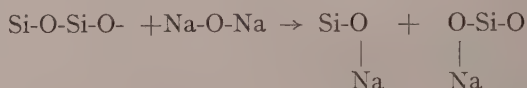
J'ai repris l'étude des verres naturels et des roches partiellement vitreuses. Dans tous les cas, la phase vitreuse peut être définie par deux facteurs : le facteur de liaison et le facteur de substitution. La définition de ces deux facteurs et leurs rôles au cours de la cristallisation d'une roche vitreuse seront successivement envisagés.

Définition du facteur de liaison.

Les conceptions de Zachariasen (1932), confirmées par les travaux de Warren (1940), conduisent à la notion d'un état vitreux dans lequel l'élément de structure est essentiellement, comme dans l'état cristallisé, le tétraèdre SiO_4 mais la distribution spatiale des tétraèdres se fait suivant un réseau irrégulier et lacunaire. De plus d'après Smekal (1949), le type de liaison à l'intérieur des polyèdres peut varier et présenter un caractère plus ou moins homopolaire ou hétéropolaire.

Selon Zachariasen, deux tétraèdres voisins ne peuvent avoir en commun qu'un seul sommet de sorte que, dans le cas d'un verre formé uniquement de tétraèdres SiO_4 , la formule globale du verre est SiO_2 . L'introduction d'oxydes métalliques (*modificateurs du réseau*) MgO , FeO , CaO , Na_2O , K_2O , provoquent une scission des mailles des tétraèdres, car un ion oxygène du réseau (*oxygène-fixateur*) qui formait un pont d'oxygène entre deux tétraèdres, est remplacé par deux ions d'oxygène qui ne sont plus reliés entre eux (*oxygène non-fixateur*). L'ion métal se place alors dans une cavité du réseau. On peut

schématiser la rupture des liaisons Si-O-Si de la façon suivante :



La présence d'oxygène non-fixateur rend le verre instable. L'arrangement d'un verre peut toutefois être conservé même lors de l'introduction d'un oxyde métallique, s'il y a en même temps substitution de 2 SiO_2 par Al_2O_3 . En effet, pour occuper une position tétraédrique $(\text{AlO}_4)^{5-}$, Al utilise l'excès d'oxygène apporté par l'oxyde métallique. Dans ce cas, la formule du verre est : $\text{Si}_{(1-n)}\text{Al}_n\text{O}_2\text{Y}_n$ avec $\text{Y} = (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K})$. Le verre ainsi formé est stable, car il ne contient pas d'oxygène non-fixateur.

Partant de ces considérations, Saucier (1952) a pu établir la règle suivante : « Pour qu'une roche puisse se solidifier sous forme de verre, il faut qu'elle comporte un nombre d'atomes d'éléments tétraédriques (Si, Al, Fe^{3+} , P) sensiblement égal à la moitié du nombre des atomes d'oxygène. (L'oxygène sous forme d'eau n'est pas compté)... Pratiquement une fraction seulement de Fe^{3+} occupe une position tétraédrique, la présence de titane poussant le fer ferrique vers la position tétraédrique. »

Cette règle peut être exprimée plus simplement en faisant appel à la notion de *facteur de liaison* (*linkage factor*) de Poldervaart et Elson (1954). Ces auteurs ont donné ce nom au rapport :

$$\frac{\text{Total O non combiné dans } (\text{OH})^- \times 10}{\text{Si} + \text{Al (tétracoordonné)}}$$

On peut donc énoncer les conclusions de Saucier, en disant que pour qu'une roche puisse se solidifier sous forme de verre, il faut que son facteur de liaison soit égal à 20. De cette façon, nous admettons que seuls les ions Si et Al occupent des positions tétraédriques or, on sait que les ions P, et dans certains cas les ions Fe^{3+} (Stevens, 1948), doivent aussi être considérés comme des formateurs du réseau. Le facteur de liaison tel que nous le calculons a donc une valeur légèrement trop élevée par rapport à celle qui serait obtenue en divisant le nombre des ions oxygène par la somme de tous les ions tétraédriques.

La théorie qui précède sera appliquée au cas des roches volcaniques du Mont-Dore (Auvergne) parmi lesquelles on peut noter des rhyolites vitreuses et des roches entièrement cristallisées : trachyandésites (sancycites et doréites), basaltes, phonolites, téphrites (ordanchites), théralites (mareugites). Les analyses de ces roches ont toutes été traduites en pourcentage de cations et pour chacune d'elles, le nombre d'atomes d'oxygène associés à ces 100 cations a été calculé.

La figure 1, sur laquelle sont reportés pour les différentes roches énumérées ci-dessus, les facteurs de liaison en fonction du pourcentage en Si, montre que non seulement les rhyolites qui sont effectivement vitreuses, mais aussi les phonolites et les sancycites qui ne le sont pas, possèdent un facteur de liaison voisin de 20.

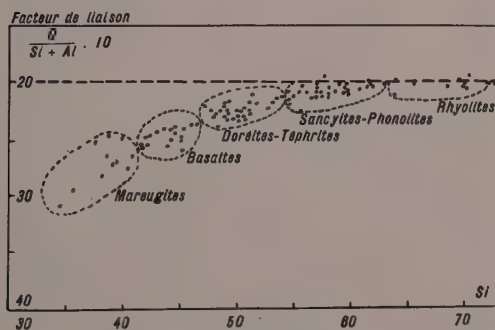


FIG. 1. — Facteur de liaison en fonction de Si des roches volcaniques du Mont-Dore (Auvergne).

La règle proposée par Saucier représente donc une condition nécessaire puisqu'elle est réalisée dans tous les verres, mais elle n'est pas suffisante puisqu'elle est aussi réalisée dans des roches non vitreuses.

III. — Définition du facteur de substitution.

Dans le but de mettre en évidence le rôle respectivement joué par les ions tétraédriques Si et Al, j'ai calculé les valeurs prises par un autre rapport, que j'appellerai

$$\text{facteur de substitution} : \frac{\text{Si}}{\text{Si} + \text{Al}} \cdot 100.$$

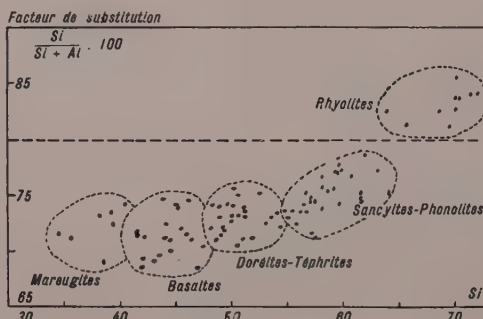


FIG. 2. — Facteur de substitution en fonction de Si des roches volcaniques du Mont-Dore (Auvergne).

Sur la figure 2, sur laquelle sont reportés les facteurs de substitution en fonction de Si, les rhyolites vitreuses se distinguent nettement des roches cristallisées. En effet, ces rhyolites ont un facteur de substitution plus grand que 80, tandis que dans le cas des roches cristallisées, ce facteur est inférieur à cette valeur. On peut aussi exprimer la même remarque en disant que, dans les roches vitreuses, Al peut remplacer Si dans la *proportion maximum de 1 Al pour 4 Si*. Autrement dit, pour être stable un verre doit avoir une composition comprise entre Si_5O_{10} et $\text{Si}_4\text{AlO}_{10}\text{Y}$. Cette condition vient s'ajouter à celle qui est imposée par le facteur de structure, en limitant ainsi davantage le champ chimique à l'intérieur duquel les verres sont stables.

IV. — Application à l'étude de la formation de la pâte vitreuse d'une roche.

Pour prendre la forme vitreuse, la pâte d'une roche doit donc théoriquement posséder à la fois les deux caractéristiques suivantes :

Facteur de liaison égal à 20, facteur de substitution supérieur à 80.

Lorsque la composition de cette pâte est différente, une sorte de « purge » se produit au cours de laquelle sont expulsés les ions qui vont former

les phénocristaux, les microlites et les cristallites.

Des précisions sur l'expression minéralogique de cette « purge » pourront être déduites à l'aide des données figurées dans le tableau ci-dessous.

boles, pyroxènes, olivines ou oxydes de fer se soient d'abord formés. Les figures 3 et 4 montrent, par exemple, des phénocristaux d'olivine et des cristallites d'augite dans la pâte vitreuse d'une sakalavite. De même dans la figure 5, on

TABLEAU I.

Valeurs des facteurs de liaison et de substitution
des minéraux communs des roches volcaniques.

MINÉRAUX	FACTEUR DE LIAISON	FACTEUR DE SUBSTITUTION
	$\frac{\text{O.}}{\text{Si} + \text{Al}} \cdot 10$	$\frac{\text{Si}}{\text{Si} + \text{Al}} \cdot 100$
Quartz : Si O_2	20	100
Verre : de Si_5O_{10} à $(\text{Si}_4\text{Al O}_{10})^{1-}$	20	100 à 80
Feldspaths alcalins : $(\text{Si}_3\text{Al O}_8)^{1-}$	20	75
Anorthite : $(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8)^{2-}$	20	50
Micas : $(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})^{5-}$	25	75
Amphiboles : $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$	27,5	100
Pyroxènes : $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$	30	100
Péridots : $(\text{Si}_4\text{O}_{16})^{16-}$	40	100

1. Rôle du facteur de liaison.

On voit qu'un verre résiduel peut se former à partir d'une roche à facteur de liaison supérieur à 20, à condition que des micas, amphi-

voit des phénocristaux de pyroxènes, d'amphiboles et de micas dans la pâte vitreuse d'une sancyite.

Remarquons que la « purge » est d'autant plus importante que le facteur de liaison initial de la



FIG. 3. — Phénocristaux d'olivine et cristallites d'augite dans la pâte vitreuse d'une sakalavite. *Mont Silpius* (Turquie). Lumière Naturelle. $\times 13$.

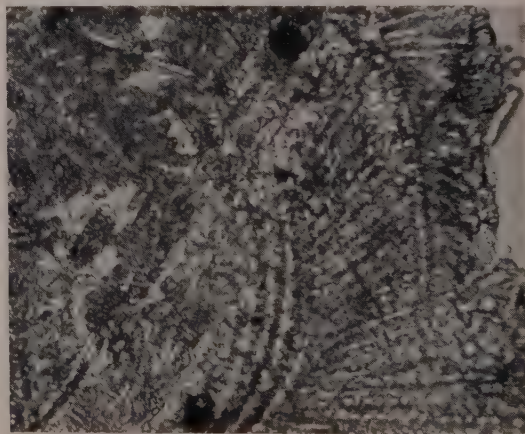


FIG. 4. — Nombreux cristallites pennés d'augite dans un verre peu abondant. Sakalavite. *Mont Silpius* (Turquie). L. N. $\times 320$.

roche est plus élevé. C'est ainsi que dans la sakalavite on trouve en grande quantité de l'olivine et des pyroxènes alors que dans la sancyite, à facteur de liaison plus bas, n'existent

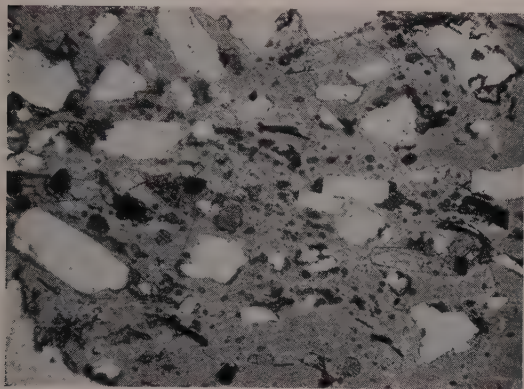


FIG. 5. — Phénocristaux d'augite, d'amphibole brune, de biotite et grains de magnétite dans la pâte vitreuse d'une sancyite. *Puy de la Tache (Mont-Dore)*. L. N. $\times 7,75$.

que de rares cristaux de pyroxènes, amphiboles et micas. De même dans les rhyolites dont le facteur de liaison est très voisin de 20, la « purge » se manifeste seulement par la présence de micas.

2. Rôle du facteur de substitution.

L'influence du facteur de substitution se fait sentir, par ailleurs, dans le cas de la cristallisation des plagioclases basiques, ces derniers ayant un facteur de liaison égal à 20, de même que les feldspaths alcalins et le quartz. Par contre le facteur de substitution des feldspaths alcalins est de 75 tandis que celui de l'anorthite est de 50 or, on sait, que celui des verres doit être supérieur à 80. La cristallisation des feldspaths et en particulier la formation de plagioclases riches en anorthite a donc pour effet d'élever le facteur de substitution de la roche et de permettre la formation d'un verre. Ce cas est par exemple réalisé dans les rhyolites de Lusclade (Mont-Dore) où l'on rencontre des plagioclases basiques dans un verre acide.

3. Différents stades de formation d'une roche à pâte vitreuse.

D'une manière plus générale, il y a lieu de remarquer que les minéraux ferro-magnésiens et les plagioclases fixent les ions Fe, Mg, Ca, et

par suite les verres résiduels ont habituellement la composition d'un aluminosilicate de sodium et potassium.

L'étude des différents stades de cristallisation confirme les résultats présentés et l'on peut montrer que les phénocristaux, les microlites et les cristallites se sont formés avant le verre. La cristallisation des phénocristaux et des microlites semble être antérieure à l'extrusion volcanique, car ces minéraux sont entraînés lors de l'écoulement laminaire de la lave (Fig. 6).

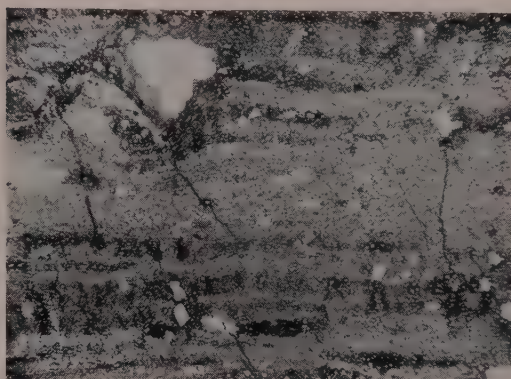


FIG. 6. — Alignement des microlites feldspathiques et des rares phénocristaux dans une rhyolite vitreuse. *Lusclade (Mont-Dore)*. L. N. $\times 7,75$.

Quant aux cristallites, dont la croissance dendritique s'est faite en milieu visqueux (Gay, 1949), on peut penser qu'ils sont contemporains du refroidissement et, dans la plupart des cas, ils sont également alignés (Fig. 7).



FIG. 7. — Alignement des cristallites dans une pâte vitreuse. *Pic de Teide, Ténérife*. L. N. $\times 275$.

V. — Conclusions.

Au total, il ressort de cette étude que les cristallites basiques ne doivent pas être regardés comme des produits de dévitrification, comme on l'a dit jusqu'ici, mais bien comme des produits de la « purge » qui se fait de façon à permettre la formation d'un verre. Par ailleurs, lorsque le refroidissement est très rapide le verre peut se former même si la composition ne vérifie pas les règles que nous avons proposées. Ceci se

produit notamment dans le cas des scories, des bombes volcaniques, des filons étroits et dans la plupart des verres industriels. Enfin, il nous reste à faire observer que les verres dont la composition est telle qu'ils sont dits stables d'après les remarques précédentes, peuvent cependant se dévitrifier ultérieurement, mais en donnant naissance à des cristallites de nature différente, essentiellement quartziques et feldspathiques. Le mécanisme de cette recristallisation sera étudié dans une prochaine publication.

BIBLIOGRAPHIE

- FULLER, R. E. (1932). — *Amer. Mineral.*, 17, 104.
 GAY, R. (1949). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 72, 251.
 HAWKES, L. (1950). — *Geol. Mag., G.-B.*, 67, 17.
 PEYCHES, M. I. (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 362.
 POLDERWAART, A. et ELSTON, W. E. (1954). — *J. Geol., U. S. A.*, 62 (2), 150.
 SAUCIER, H. (1952). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 75, 1 et 246.
 SMEKAL, A. (1949). — *Glastech. Ber., Dtsch.*, 22, 278.
 STEVELS, J. M. (1948). — *Verres Réfract., Fr.*, 2, 4.
 STEVELS, J. M. (1949). — *Verres Réfract., Fr.*, 3, 359.
 WARREN, B. E. (1940). — *Chem. Rev., U. S. A.*, 26 (2), 237.
 ZACHARIASEN, W. H. (1932). — *J. amer. chem. Soc.*, 54, 3841.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
 (1958). LXXXI, 116-20.

Contribution à l'étude des bétafites

PAR M. GASPERIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Faculté des Sciences, Paris.

Sommaire. — Des expériences de synthèse ont permis de transformer intégralement quatre bétafites de Madagascar en pyrochlore en les chauffant avec de la chaux. L'étude cristallographique de cette transformation permet d'établir, dans une certaine mesure, comment elle est liée à la composition chimique du minéral.

INTRODUCTION.

La bétafite, minéral métamicté de Madagascar, de symétrie apparente cubique a été décrite par A. Lacroix (1923). C'est un niobotantalate à forte teneur en titane et uranium, hydraté par altération, que l'on trouve essentiellement dans les pegmatites granitiques potassiques. Généralement implanté de mica, entouré de microcline kaolinisé et de mica chloritisé, il est associé à

d'autres niobotantalates : fergusonite, samarskite, euxénite, avec le malacon, le zircon, l'orthite, etc.

Les faces les plus fréquentes sont les faces a^1 (111) et b^1 (110) que l'on peut trouver associées de toutes les façons. Lacroix a aussi décrit deux variétés de bétafite qu'il appelle « blomstrandite » et « samirésite », la première étant plus riche en tantale, la seconde ayant une teneur notable de plomb avec moins de titane.

Depuis cette description, les minéraux métamictes en général et les bétafites en particulier ont fait l'objet de plusieurs travaux : J. Orcl (1955-56-57) a étudié leurs courbes d'analyse thermique et leur recristallisation sous l'action de la chaleur, de même que Matchatski (1932) et Takubo (1951). On ne pouvait toutefois les rattacher à aucune espèce connue, les diagrammes de rayons X obtenus après la recristallisation ne pouvant pas s'interpréter dans le système cubique. Ils représentaient, d'après les auteurs précédemment cités, un mélange de plusieurs espèces, l'une d'elles étant le rutil.

J'ai indiqué (1957) l'interprétation que l'on pouvait donner de ces diagrammes : quels que soient l'échantillon et la température de chauffage, pourvu qu'elle soit supérieure à 680°, on se trouve toujours en présence des trois mêmes composés, dont la teneur relative est d'ailleurs variable :

l'un de type pyrochlore $(Ca, Na)_2(Nb, Ta, Fe)_2O_7$ avec $a = 10,29$ ou $10,30$ kX,

le second hexagonal du type $U Ta_2O_8$ avec $a = 6,41$ kX, $c = 3,95$ kX,

le troisième quadratique du type rutil, dont les paramètres : $a = 4,58$, $c = 2,95$ kX peuvent varier suivant la température de chauffage et la nature de l'échantillon jusqu'à ceux de la struvérite $(Fe Ta_2Ti_5O_{16})$: $a = 4,63$, $c = 3,02$ kX.

Cette explication laissait toutefois entier le problème cristallographique posé par les bétafites : ce minéral métamict aux formes extérieures cubiques ne donne jamais, en recristallisant, un diagramme uniquement cubique. On pouvait donc supposer qu'il avait acquis ou perdu, depuis sa formation, des éléments, ce qui avait modifié sa composition chimique initiale. C'est ce qui m'a conduit à en examiner les analyses chimiques.

COMPOSITION CHIMIQUE.

La similitude des clichés de recristallisation de plusieurs bétafites semblait indiquer une certaine homogénéité dans les compositions chimiques de ces minéraux. Voici, à titre indicatif, le résultat de quelques analyses (tableau I).

Si l'on admet que des éléments de rayons ioniques voisins peuvent se remplacer sans modifier la structure du cristal, et en faisant abstraction de l'eau d'altération et des traces présentes, on voit que les bétafites peuvent se mettre approximativement sous la forme $A B_3 O_7$, avec $A = U$, Ca et $B = Nb$, Ta , Ti . Le fer, qui n'a pas un rôle prépondérant a été négligé volontairement,

car suivant qu'on le considère bivalent ou trivalent, il appartient au groupe A ou B. Dans ces conditions, on peut écrire la bétafite d'Ambolotara par exemple sous la forme :

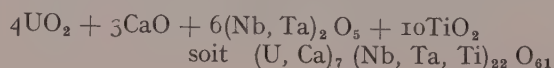


TABLEAU I.

Analyses de quelques bétafites.

1 : de Shindranka (Chernik).
2 : de Ambolotara (Pisani).
3 : de Ambalahazo.

	1	2	3
CaO.....	3,93	3,45	3,12
MnO.....	0,15		
PbO.....	0,10	traces	traces
MgO.....	0,13	0,40	traces
Fe O.....	1,20		
(YEr) ₂ O ₃	3,11	0,90	
(CeLa) ₂ O ₃	1,61	0,60	1,00
UO ₃	26,37	26,60	27,15
SnO ₂	0,37	0,30	0,37
ThO ₂	1,30	1,30	1,12
SiO ₂	0,59		
Al ₂ O ₃	0,24	2,10	1,50
Fe ₂ O ₃	2,25	2,87	0,50
TiO ₂	16,51	18,30	16,20
Cb ₂ O ₅	37,36	34,80	34,80
Ta ₂ O ₅	1,46	traces	1,00
H ₂ O.....	2,47	7,60	12,50

Le fait que, dans les clichés de rayons X de recristallisation des bétafites, le seul corps cubique obtenu soit un corps du type pyrochlore, m'a incité à comparer ces analyses à celles des pyrochlores.

La formule théorique des minéraux du type pyrochlore est $A_2 B_2 O_7$, avec $A = Ca$, Na , U et $B = Nb$, Ta , Ti ; et, en comparant cette formule à celle du minéral d'Ambolotara indiquée ci-dessus, on constate qu'en lui ajoutant 15 molécules de CaO , soit 18 % en poids, on obtient, à un oxygène près, la formule d'un pyrochlore : $(U, Ca)_{22} (Nb, Ta, Ti)_{22} O_{76}$.

EXPÉRIENCES DE SYNTHÈSE :

LA TRANSFORMATION BÉTAFITE-PYROCHLORE.

Cette constatation m'a conduit à entreprendre l'expérience suivante : prendre une bétafite, lui supposer une composition chimique comparable à celle d'Ambolotara, et lui ajouter 18 % de CaO . Le mélange fut chauffé au four à induction à différentes températures. L'expérience a montré

qu'à partir de la température normale de recristallisation des bétafites, c'est-à-dire aux environs de 700°, on obtient une phase unique : un pyrochlore de paramètre $a = 10,22$ kX.

Variation du paramètre des pyrochlores obtenus.

Les pyrochlores naturels, généralement dépourvus d'uranium et de titane, ont un paramètre voisin de 10,37 kX. Ici, l'importante diminution de a , peut s'expliquer par le fait que le titane, de rayon ionique 0,64 kX, remplace pour une part importante le niobium et le tantale de rayons ioniques 0,68 et 0,69 kX. Ce remplacement a été mis en évidence par l'expérience suivante :

en ajoutant à la bétafite une quantité de CaO trop faible pour la transformer entièrement en pyrochlore, 12 % par exemple, on distingue deux phases : l'une pyrochlore, l'autre struvérite ($\text{Fe Ta}_2 \text{Ti}_5 \text{O}_{16}$). Par contre, en ajoutant plus d'oxyde de calcium qu'il n'est nécessaire (24 %), on obtient une phase pyrochlore et une phase pérovskite, de paramètre $a = 3,85$ kX, le calcium en excès s'emparant d'une partie du titane contenu dans la bétafite. Dans les deux cas, le pyrochlore obtenu a un paramètre supérieur à 10,22 kX, et compris entre 10,22 et 10,27 kX.

Au-dessous de 12 % de CaO ajouté, la phase struvérite se trouve intensifiée. Au-dessus de 24 %, c'est la phase pérovskite qui augmente au détriment de la phase pyrochlore, et à partir de 50 % les diagrammes deviennent indéchiffrables.

L'intégration du calcium dans le réseau est également prouvée : si on le remplace par du potassium, la transformation bétafite-pyrochlore n'a pas lieu ; mais en remplaçant les 18 % de CaO par une quantité de CO_3Na_2 telle que le nombre d'atomes de sodium soit égal au nombre d'atomes de calcium, on obtient encore une phase unique pyrochlore. Ceci est naturel en raison de la parenté des rayons ioniques Ca et Na (1,06 et 0,98 kX), alors que l'ion K (1,33 kX), est beaucoup plus gros. (Ce remplacement est probablement compensé par des changements de valence qui conservent l'équilibre électrique de l'édifice.)

Ces expériences ont été faites avec quatre bétafites de Madagascar, et ont donné des résultats analogues : ces quatre minéraux ont été intégralement transformés en pyrochlore de para-

mètre 10,22 à 10,24 kX en les chauffant avec 18 % de CaO. Il est d'ailleurs vraisemblable que cette valeur de 18 % est une valeur moyenne dont on peut s'écarter légèrement.

Il est malheureusement impossible d'équilibrer les réactions : en raison des fluctuations de composition chimique ayant lieu au sein des composés en présence dans lesquels de nombreux remplacements peuvent avoir lieu, une tentative dans ce sens serait tout à fait arbitraire.

RELATION ENTRE LES DIAGRAMMES DE RECRISTALLISATION DE CERTAINS PYROCHLORES ET LEUR COMPOSITION CHIMIQUE.

Le pyrochlore synthétique obtenu en ajoutant du calcium aux bétafites diffère des pyrochlores naturels par son absence de sodium et sa forte teneur en titane et uranium. J'ai examiné les diagrammes de recristallisation du minéral qui s'en rapproche le plus : c'est une variété de pyrochlore appelée « ellsworthite » ou « hatchettolite » que l'on trouve au Canada (Hybla, Ontario).

TABLEAU II.

Analyse de l'ellsworthite (Hybla, Ontario) d'après Dana.

CaO.....	13,62	SiO ₂	2,68
MnO.....	0,22	Fe ₂ O ₃	3,80
PbO.....	0,41	TiO ₂	9,79
UO ₂	8,42	Cb ₂ O ₅	34,27
UO ₃	10,68	Ta ₂ O ₅	4,27
SnO ₂	0,25	H ₂ O.....	11,42

D'après sa composition chimique (tableau II), on peut mettre ce minéral sous la forme $(\text{Ca}, \text{U})_{15}(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_{18} \text{O}_{80}$. On voit qu'il lui manque un peu de calcium pour correspondre intégralement à une forme pyrochlore $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. D'après les expériences précédentes, le diagramme de recristallisation devrait comporter deux phases : une phase prédominante de pyrochlore et une phase struvérite. C'est exactement ce qui a été observé : l'ellsworthite d'Hybla donne, après chauffage, un diagramme de pyrochlore ($a = 10,29$ kX), et des raies très faibles de struvérite. Ceci est bien en accord avec l'analyse chimique : plus de titane que dans un pyrochlore normal (le paramètre est passé de 10,37 à 10,29 kX), et moins de calcium (présence de struvérite).

Un autre échantillon de pyrochlore provenant

de la même région que l'ellsworthite, métamicté, avec des formes extérieures cubiques, a aussi été examiné. Son diagramme de recristallisation se compose d'un pyrochlore de paramètre 10,25 kX, et de traces de struvérite plus importantes que dans le cas de l'ellsworthite. Sans connaître sa composition chimique, on pouvait en conclure :

a) que sa teneur en TiO_2 est comprise entre celle de la bétafite et celle de l'ellsworthite, puisque le paramètre est compris entre 10,22 et 10,29 kX ;

b) que sa teneur en CaO est un peu inférieure à celle de l'ellsworthite, la phase struvérite apparaissant plus distinctement.

Ceci a été confirmé par l'analyse, et ce minéral représente, au point de vue cristallographique, un terme intermédiaire entre l'ellsworthite et la bétafite.

En résumé, nous avons vu que l'on peut tirer des diagrammes de recristallisation des pyrochlores à uranium et titane des conclusions relatives à leur composition chimique. Pour donner un caractère plus quantitatif à ces remarques, il était intéressant d'étudier la variation du paramètre des pyrochlores dans le système $\text{Ca}_{2-x}\text{U}_x\text{Ta}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$, x variant de 0 à 2.

Malheureusement, le four à induction n'a pas permis de faire cette étude : avec ce moyen de chauffage brutal, on n'obtient jamais une phase unique, le tantale ayant tendance à se réduire aux hautes températures. Par exemple pour $x = 0$, on n'obtient pas seulement le composé $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, mais plusieurs autres dont un au moins dans lequel le tantale est tétravalent. Il faudrait étudier ce système en chauffant longtemps des mélanges à des températures moins élevées. Les essais entrepris ont toutefois permis deux remarques :

a) les phases pyrochlores obtenues, quoique généralement mélangées à d'autres composés, ont un paramètre qui varie de 10,38 à 10,13 kX quand x varie de 0 à 2 ;

b) la difficulté à obtenir, au four à induction, une phase unique pyrochlore avec un mélange stœchiométrique de CaO, UO_2 , Ta_2O_5 et TiO_2 , semble prouver une prédisposition très nette de la part de la bétafite à donner un pyrochlore, puisque cette phase unique est obtenue sans difficulté, avec le même moyen de chauffage, en lui ajoutant 18 % de CaO.

CONCLUSION.

Des expériences de synthèse, en relation avec l'examen des compositions chimiques des bétafites et des pyrochlores, ont permis d'acquiescer la certitude suivante : si l'on ajoute à une bétafite, minéral métamicté d'apparence cubique, 18 % de CaO, son diagramme de recristallisation est celui d'un corps cubique du type pyrochlore, de paramètre $a = 10,22$ kX.

Est-il possible d'en conclure que ce minéral était à l'origine un pyrochlore à uranium et à titane qui aurait, depuis sa formation, perdu la plus grande partie de son calcium ? Il est évident que ces expériences de laboratoire, éloignées des conditions naturelles et retraçant le processus à l'envers, sont loin d'être une preuve suffisante à une telle affirmation. Il faut faire intervenir plusieurs considérations :

a) du point de vue cristallographique, cette hypothèse est tout à fait acceptable : dans le réseau du pyrochlore, à liaisons partiellement covalentes, les remplacements sont faciles. Le départ du calcium, élément le plus léger, a souvent été observé dans d'autres minéraux et a pu être facilité par la métamictisation. De plus, la symétrie à faces centrées du pyrochlore est bien en accord avec les faces a^1 observées le plus souvent sur les bétafites ;

b) du point de vue géologique, l'hypothèse suggérée est plus difficile à vérifier : en effet, les conditions de gisement des bétafites et des pyrochlores ne sont généralement pas les mêmes. Bien que tous deux minéraux des pegmatites granitiques, les bétafites de Madagascar se rencontrent presque exclusivement dans les pegmatites potassiques, alors que les pyrochlores se trouvent plus volontiers dans les granites à aëgyrine, donc sodiques. Toutefois, Lacroix (1908, 1911) signale des échantillons d'hatchettolite dans la région de Tongaféno très riche en bétafites. Il signale d'autre part (1923) que dans le célèbre gisement de microlite (variété tantalière de pyrochlore) de Amelia Court House (Virginie), les cristaux octaédriques sont groupés comme la bétafite, et comme eux implantés de mica.

Un problème géologique reste donc là à élucider : à savoir si la filiation pyrochlore-bétafite est possible étant donné les conditions de gisement de ces deux minéraux et à quel phénomène serait liée, en ce cas, l'élimination de la presque totalité du calcium.

BIBLIOGRAPHIE

- GASPERIN, M. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, 232.
 LACROIX, A. (1908). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 31, 246.
 LACROIX, A. (1911). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 34, 64.
 LACROIX, A. (1923). — *Minéralogie de Madagascar*, 3 vol., A. Challamel, Paris.
 MATCHATSKHI, F. (1932). — *Chem. Erde, Dtsch.*, 7, 72.
 ORCEL, L., FAUQUIER, D. et FOEX, M. (1955). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 241, 658.
 ORCEL, J. (1956). — *Bull. Soc. belg. Géol. Paléontol. Hydrol.*, 75, 165.
 ORCEL, J. et FAUQUIER, D. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 245, 701.
 TAKUBO, J., UEDA, T. et NISHIMURA, S. (1951). — *J. Géol. Soc. Jap.*, 57, 171.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
 (1958). LXXXI, 120-5.

Les groupes de symétrie bicolores et leurs applications

PAR Y. LE CORRE,

Laboratoire de Physique théorique, Collège de France, Paris (1).

Sommaire. — La théorie des groupes bicolores cristallographiques à une, deux et trois dimensions est esquissée. L'étude de ces groupes est aisée lorsqu'on a dénombré les nouveaux réseaux de Bravais et les nouvelles classes de symétrie.

Les groupes à deux dimensions rendent compte de la symétrie des projections de Fourier généralisées.

Les groupes à trois dimensions sont utiles pour l'étude et la nomenclature des associations cristallographiques (macles, domaines, changements de phase) et des structures antiferromagnétiques. Ils permettent de tenir compte de la symétrie par rapport au temps et prévoient l'existence de 69 classes piézo-magnétiques.

A. — GROUPE BICOLORE UNIDIMENSIONNEL.

Il semble que l'idée de groupe coloré revienne au mathématicien allemand Speiser (1927). L'idée en est très simple. Considérons d'abord les groupes cristallographiques linéaires ; on en compte deux : le premier possède uniquement la symétrie de translation ; le second présente en plus deux centres de symétrie par maille élémentaire. Avec la translation, le centre de symétrie est la seule opération que l'on ait à considérer dans un cristal linéaire.

Une généralisation des groupes linéaires est réalisée par les groupes de bordures. Les bordures sont des figures planes qui présentent une répétition par translation dans une seule direction.

On les représente généralement par des dessins portés sur une seule face d'un ruban dont la ligne médiane est parallèle à la translation élé-

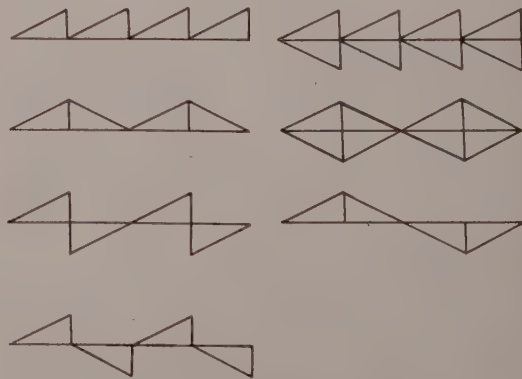


FIG. 1. — Groupes de bordure.

(1) Conférence présentée lors de la réunion annuelle de l'Association française de Cristallographie, le 24 mars 1958.

mentaire. Une bordure peut présenter, en plus de la translation et du centre de symétrie, trois opérateurs inverses : d'une part le mirage normal à la direction de translation, d'autre part le mirage et le mirage translatore parallèles à la direction de translation.

On dénombre sept groupes de bordure (fig. 1). Parmi eux il en est deux qui sont représentés par des figures tracées d'un seul côté de l'axe de translation. Ces deux groupes particuliers sont représentés sur la figure 2 ; on constate qu'ils sont isomorphes des deux groupes linéaires avec la convention suivante :

Miroir normal à l'axe de la bordure \longleftrightarrow Centre de symétrie du groupe linéaire.

Revenons aux sept groupes de bordures représentés sur la figure 2. Colorons en blanc les

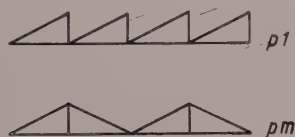


FIG. 2. — Groupes de bordure à 1 côté.

triangles situés d'un côté de l'axe de translation et en noir ceux qui sont de l'autre côté.

On remarque que les groupes de bordure à deux côtés peuvent être transformés en groupes de bordure bicolores à un seul côté ; il suffit pour cela de plier le ruban autour de l'axe de translation. Il faut faire une convention particulière si un triangle noir vient se superposer à un triangle blanc : nous dirons que la figure obtenue par cette superposition est grise (fig. 3).

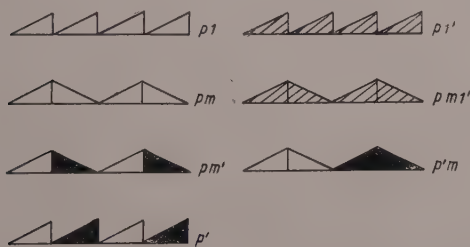


FIG. 3. — Groupes de bordure à 1 seul côté et 2 couleurs.

Nous appellerons « antiopérateur » un opérateur qui change le blanc en noir et réciproquement. On note que la couleur grise est inchangée dans un antiopérateur. Un antiopérateur sera

noté à l'aide d'un accent placé en haut et à droite du symbole usuel.

Un groupe de bordure bicolore à un seul côté peut comporter les quatre éléments de symétrie suivants :

Translation, antittranslation, mirage et anti-mirage perpendiculaires à l'axe.

Avec la même convention que précédemment, ce groupe est isomorphe d'un groupe linéaire bicolore qui peut comporter les quatre éléments de symétrie suivants :

Translation, antittranslation, centre, anti-centre.

La généralisation à plus de deux couleurs est immédiate. On peut remarquer, par exemple, que si on se place dans l'espace à trois dimensions, le deuxième côté de la bordure peut être obtenu à partir du premier côté à l'aide d'un axe binaire ou d'un axe binaire translatore parallèle à l'axe de translation. Pour obtenir les groupes linéaires à quatre couleurs, par exemple, on dénumbrera les groupes susceptibles de posséder une translation élémentaire, un centre de symétrie et un axe quaternaire, hélicoïdal ou non, parallèle à la translation élémentaire. Ces groupes particuliers sont d'ailleurs isomorphes des groupes de bordures à deux côtés et deux couleurs, ou encore des groupes de bordure à une seule couleur dessinés sur les deux faces d'un ruban.

B. — GROUPE BICOLORE BIDIMENSIONNEL.

Cette notion resta une pure abstraction jusqu'en 1928 lorsque Alexander et Herrmann, dans un travail repris l'année suivante par Weber, proposèrent une théorie géométrique des cristaux liquides. D'après ces auteurs, les cristaux liquides étaient constitués par un arrangement périodique bidimensionnel de molécules presque planes. Il fallait considérer deux types de molécules : si le plan contenant le réseau bidimensionnel était également un plan de symétrie pour la molécule, celle-ci était grise. Sinon, on convenait que l'un des côtés était blanc et l'autre noir. Le problème était donc de dénumbrer les groupes cristallographiques bidimensionnels à deux couleurs. Pour ce faire nous allons dénumbrer les nouveaux réseaux de Bravais et les nouvelles classes.

Les 10 réseaux de Bravais bidimensionnels.

Les réseaux de Bravais donnent habituellement les translations propres qui ramènent le

cristal sur lui-même. Nous devons considérer de plus la possibilité d'antitranslations qui conservent le cristal à ceci près que le blanc devient noir et réciproquement.

On montre aisément que la somme de deux antitranslations est une translation. Cinq nouveaux réseaux de Bravais sont donc obtenus à partir des cinq réseaux classiques de points

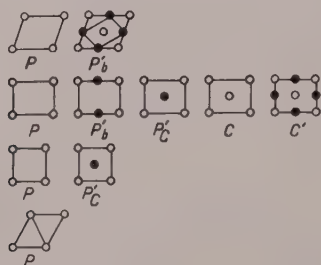


FIG. 4. — Les 10 réseaux de Bravais bidimensionnels à 2 couleurs.

blancs en disposant des points noirs au milieu des arêtes ou au centre de la maille élémentaire (fig. 4). Le symbolisme utilisé est celui de Belov et Tarkova (1956).

Les 31 groupes bidimensionnels de symétrie d'orientation.

Le dénombrement des classes cristallographiques à deux couleurs s'effectue en considérant successivement chacune des 10 classes à une couleur où l'on remplace, selon toutes les com-

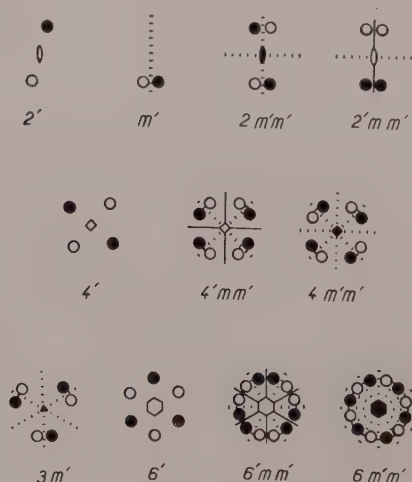


FIG. 5. — Les 11 classes mixtes bidimensionnelles.

binaisons possibles, chaque élément de symétrie par l'antiélément correspondant.

Ainsi, la classe à une couleur $4m$ engendre $4m1'$ (grise), $4m'm'$ et $4'mm'$ (mixtes).

Le nombre des classes s'élève à 31 et comprend :

- 10 classes monocolores,
- 10 classes grises,
- 11 classes mixtes.

(fig. 5)

Les 80 groupes bidimensionnels de symétrie de position.

Le dénombrement des groupes s'effectue par le même processus en partant des 17 groupes monocolores et en tenant compte des 5 nouveaux réseaux de Bravais.

On trouve ainsi 80 groupes bidimensionnels :

- 17 groupes monocolores,
- 17 groupes gris,
- 46 groupes mixtes.

Ces groupes sont tabulés dans les articles de Weber (1929), Cochran (1952), Belov et Tarkova (1956).

Nous donnons comme exemple sur la figure 6 la représentation du groupe $p4'gm'$ d'après Cochran, on note l'existence d'antimiroirs translatatoires et de centres de symétrie imposés par les seuls éléments indiqués dans le symbolisme.

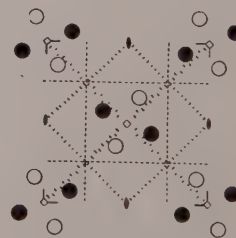


FIG. 6. — Représentation, d'après Cochran, du groupe $p4'gm'$.

Il faut noter avec Belov et Tarkova que ces groupes sont engendrés aisément à partir des 230 groupes de Schoenflies-Fedorov : on sélectionne ceux qui ont des points équivalents sur deux niveaux, chacun des niveaux est colorié différemment et on projette sur un plan.

Applications.

Nous avons déjà signalé la théorie des cristaux liquides de Alexander, Hermann et Weber.

Cochran, en 1952, a remarqué que les groupes bicolores donnaient les symétries des projections de Fourier généralisées :

$$F_L(x, y) = \sum_{h, k} f_{hkl} \exp[-i 2 \pi (hx + ky)],$$

utilisées dans certaines méthodes de détermination structurale. En effet, les parties réelles et imaginaires de $F_L(x, y)$ peuvent changer de signe en conservant le même module au cours d'une opération de symétrie. On convient donc, dans ce cas, que l'opération Blanc-Noir consiste à effectuer le changement de signe d'une fonction. La fonction est grise lorsqu'elle est identiquement nulle.

Enfin, Belov et ses collaborateurs ont classifié, conformément à ces principes, de nombreux desins géométriques ornementaux : fresques, tapis, carrelages. Ils ont même effectué quelques tentatives d'études de groupes à plus de deux couleurs.

C. — GROUPES BICOLORES TRIDIMENSIONNELS DE CHOUBNIKOV.

Choubnikov (1951) a étendu les études de groupes colorés à l'espace tridimensionnel sans se préoccuper de la signification de l'opération qui transforme le blanc en noir, quitte à en trouver des applications ultérieures.

La figure 7 donne quelques exemples de symé-

tries à deux couleurs tirés du livre de Choubnikov.

Le nombre des classes s'élève à 122, dénombrées par Choubnikov. Le nombre des groupes s'élève à 1 651, dénombrés par Zamorzaev (1953) selon les méthodes de la théorie des groupes.

Belov, Neronova et Smirnova (1955) ont repris ce travail par une approche plus directe qui est l'extension de la méthode que nous avons exposée pour les groupes bidimensionnels.

Les 36 réseaux de Bravais.

Le nombre des réseaux de Bravais s'élève à 36 : en plus des 14 réseaux de Bravais monocolores, il faut considérer 22 réseaux mixtes déterminant les ensembles d'antitranslations possibles.

Ces réseaux sont décrits dans les articles de Belov, Neronova et Smirnova (1955 et 1957) et reproduits dans une étude de Mackay (1957) (1).

Décrivons seulement, par exemple, le réseau R_1 : il est obtenu à partir du réseau rhomboédrique ordinaire dont les nœuds sont supposés blancs, en disposant un nœud noir au centre de chaque rhomboèdre. On obtient de la sorte un réseau rhomboédrique anticentré, on remarque qu'une antitranslation élémentaire est portée par l'axe ternaire.

Les 122 classes de Choubnikov.

Le nombre des classes s'élève à 122. En plus des 32 classes monocolores et des 32 classes grises, il faut considérer 58 classes mixtes (dont 57 ont été déterminées par Choubnikov).

La description des 58 classes mixtes et des 32 classes grises est donnée dans l'article de Tavgier et Zaitsev (1956).

Le tableau I montre comment ces classes peuvent être engendrées à partir des 32 classes monocolores.

Les 1 651 groupes de Choubnikov.

Pour tabuler les 1 651 groupes de Choubnikov, on reprend successivement les 230 groupes de Schoenflies-Fedorov en remplaçant, selon toutes

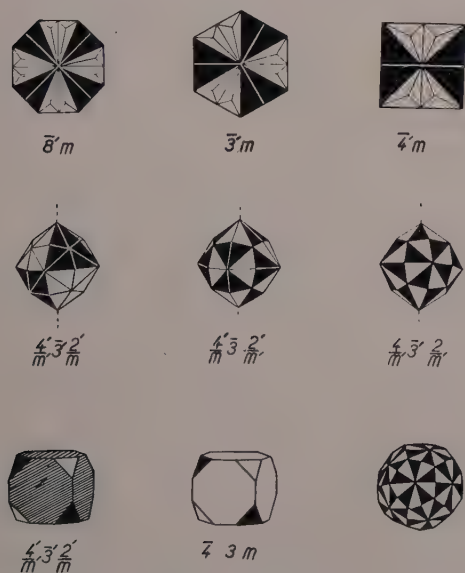


FIG. 7. — Exemples de symétries à 2 couleurs, d'après Choubnikov.

(1) Mackay donne une importante bibliographie et propose une généralisation originale des groupes bicolores. Signalons quelques erreurs typographiques : Fig. 2, pour le réseau de Bravais, n° 17 a, lire CA et au n° 31, lire R1. Il faut, de plus, distinguer les indices c et C. Fig. 3 : il y a 31 groupes ponctuels (classes) à 2 dimensions et 122 à 3 dimensions.

TABLEAU I.

Exemple de classes bicolores.

D : diamagnétique ; P : paramagnétique ; AF : antiferromagnétique ;
F : ferro ou ferrimagnétique ; PM : piézomagnétique.

$C_1 \left\{ \begin{array}{l} 1' \\ 1 \end{array} \right\}$ $S_2 = C_i \left\{ \begin{array}{l} \bar{1} \\ \bar{1}' \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} D, P \\ AF \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} D, P \\ AF \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} D, P \\ AF \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} D, P \\ AF \end{array} \right\}$	$F \quad PM$ $F \quad PM$ $F \quad PM$ $F \quad PM$	D_{4h}	$\left\{ \begin{array}{l} 4/m \quad 2/m \quad 2/m \quad 1' \\ 4/m \quad 2/m \quad 2/m \\ 4/m \quad 2'/m' \quad 2'/m' \\ 4'/m \quad 2/m \quad 2'/m' \\ 4'/m' \quad 2'/m' \quad 2'/m' \\ 4'/m' \quad 2'/m \quad 2'/m \\ 4'/m' \quad 2'/m' \quad 2'/m \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} D, P \\ AF \\ AF \\ AF \\ AF \\ AF \\ AF \end{array} \right\}$	$F \quad PM$ $F \quad PM$ $F \quad PM$ $F \quad PM$
Système triclinique			Holo'drie quadratique			

les combinaisons possibles, les éléments de symétrie par des éléments d'antisymétrie, et en tenant compte des antitranslations possibles.

Ainsi, le groupe $R \bar{3} 2/m$ engendre :

$$\begin{aligned} R \bar{3} 2/m \quad 1' & \text{ (gris)} \\ R \bar{3} 2/m & \\ R \bar{3} 2'/m' & \\ R \bar{3}' 2/m' & \\ R \bar{3}' 2'/m & \\ R_i \bar{3} 2/m & = R_i \bar{3}' 2'/m \\ R_i \bar{3} 2'/m' & = R_i \bar{3}' 2/m' = R_i \bar{3} 2/c \end{aligned}$$

Les 1651 groupes sont tabulés dans les articles de Belov, Neronova et Smirnova (1955, 1957).

D. — APPLICATION DES GROUPES DE CHOUBNIKOV.

Étude et nomenclature d'accollements, macle et domaines.

Mokievskii et Chafranovski (1957) ont proposé d'utiliser les groupes bicolores pour l'étude des cristaux « soudés ». Les cristaux « soudés » sont obtenus, par exemple, par l'évaporation d'une solution d'alun d'aluminium et de potassium, on observe que deux cristaux peuvent être en disposition épitaxiale réciproque lorsque les axes ternaires sont parallèles tandis que leurs faces $(1 \bar{1} 0)$ sont antiparallèles ou encore lorsque les axes quaternaires sont parallèles tandis que leurs faces $(1 \bar{1} 0)$ font un angle de 45° .

Si on convient d'appeler l'un des individus blanc et l'autre noir, on constate que les deux accollements décrits présentent les symétries $3'm$ et $8'm$ représentées sur la figure 7.

On remarque que le groupe ponctuel $\bar{8}'m$ n'est pas un groupe cristallographique.

Dans le même esprit, Curien et Le Corre (1958) remarquent que les classes de Choubnikov fournissent une nomenclature simple des macles par mériédrie. Ainsi, nous représenterons les trois macles par mériédrie du quartz par les symboles suivants :

$$6' 2 2' \quad \bar{3}' 2/m' \quad \bar{6}' 2 m'$$

le premier symbole correspond à la macle électrique et signifie que pour amener l'un des individus de la macle sur l'autre, on peut effectuer soit une rotation de 60° autour de l'axe ternaire, soit une rotation de 180° autour d'un axe binaire de deuxième espèce.

Les deux autres symboles donnent de même immédiatement les relations entre deux individus engagés dans chacune des deux macles optiques.

Cette remarque peut être étendue aux changements de phase ou à l'étude des domaines ferro-électriques, ferromagnétiques, antiferroélectriques ou antiferromagnétiques.

Détermination des structures magnétiques.

Pour connaître la structure magnétique des antiferromagnétiques on se donne un certain nombre de modèles possibles et on cherche lequel d'entre eux est compatible avec les expériences de diffraction de neutrons.

La recherche systématique des modèles n'a été tentée jusqu'à présent que par Gersch et Koehler (1957), dans l'hypothèse d'une direction unique d'antiferromagnétisme sur les cristaux pseudo-cubiques, hexagonaux ou pseudo-hexagonaux. Toutes les structures magnétiques triplement périodiques proposées par Gersch et Koehler entrent dans un cadre plus général

offert par les groupes bicolores si l'on convient de colorier en blanc les atomes dont les spins pointent dans un sens et en noir ceux qui sont dirigés dans le sens opposé.

Les groupes bicolores sont donc particulièrement indiqués pour représenter toutes les structures antiferromagnétiques ordonnées.

Propriétés magnétiques et symétrie dans le temps.

Une autre méthode qui se présente naturellement pour étudier les structures magnétiques consiste à tenir compte de la symétrie des phénomènes par rapport au temps (Tavger et Zaitsev, 1956). Ainsi, le moment magnétique a la symétrie $(\infty/m, 2'/m')$.

Dans cette écriture l'opération définie par m' est le produit d'un mirage (parallèle à la direction de spin) par un renversement du temps.

D'après le principe de Curie, un cristal est ferromagnétique, ou ferrimagnétique et, par là même, pyromagnétique si sa symétrie vraie est sous-groupe du groupe $(\infty/m, 2'/m')$ (Le Corre, 1958).

Un cristal appartenant aux groupes gris est diamagnétique ou paramagnétique. Un cristal qui n'est ni ferromagnétique, ni ferrimagnétique mais qui appartient aux groupes mixtes est antiferromagnétique. Cette façon de voir jette un jour nouveau sur le piézomagnétisme : parmi les 122 classes, il existe 69 classes piézomagnétiques, ce sont celles qui ne sont pas grises et n'ont pas d'antécédent de symétrie. En dehors des cristaux ferromagnétiques on ne connaît pas actuellement

de cristaux piézomagnétiques. Cependant les structures magnétiques proposées pour les cristaux antiferromagnétiques du type MnF_2 et $NiAs$ appartiennent respectivement aux classes piézomagnétiques $4'/m\ 2/m\ 2'/m'$ et $6'/m'\ 2'/m'\ 2/m$. Étant donné que les spins de tout cristal paramagnétique semblent prendre une orientation déterminée à basse température, il faut s'attendre à trouver beaucoup d'autres exemples.

Le tableau I donne les propriétés des classes tricliniques et quadratiques holoédres.

Contrairement aux vues de Voigt chacune des 32 classes usuelles peut contenir des cristaux piézomagnétiques.

CONCLUSION.

Les groupes bicolores sont une extension des groupes cristallographiques usuels. Ils peuvent être utilisés dans la nomenclature et l'étude des accolements de cristaux. Ils permettent d'étudier les structures magnétiques ordonnées. Enfin, ils sont particulièrement adaptés à l'étude de la symétrie dans le temps et permettent de dénombrer les classes piézomagnétiques.

REMERCIEMENTS.

M. H. Curien nous a fait part de ses remarques; M. C. Kurylenko a bien voulu nous traduire certains textes originaux. Nous leur adressons nos plus vifs remerciements.

BIBLIOGRAPHIE

- ALEXANDER, E. (1929). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 70, 367.
 ALEXANDER, E. (1934). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 89, 606.
 ALEXANDER, E. et HERMANN, K. (1928). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 69, 285.
 ALEXANDER, E. et HERMANN, K. (1929). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 70, 328, 460.
 BELOV, N. V. et TARKOVA, T. N. (1956). — *Kristallografia*, 1, 615.
 BELOV, NERONOVA, SMIRNOVA (1955). — *Trud. Inst. Krist.*, 11, 33.
 BELOV, NERONOVA, SMIRNOVA (1957). — *Kristallografia*, 2, 315.
 CHOUBNIKOV (1951). — *Symétrie et antisymétrie des figures finies*, Moscou.
 COCHRAN, W. (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 631.
 CURIEN, H. et LE CORRE, Y. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81.
 GERSCH, H. A. et KOEHLER, W. C. (1957). — Unclassified paper résumé dans O. R. N. L. 2430 (1958), 75, à paraître dans *J. Phys. Chem. Solids*.
 LE CORRE, Y. (1958). — *J. Phys. Radium, Fr.* (à paraître).
 MACKAY (1957). — *Acta Cryst.*, 10, 543.
 MOKIEVSKII, V. A. et CHAFRANOVSKI, I. (1957). — *Kristallografia* 2, 23.
 SPEISER, A. (1927). — *Die Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung*; 2te Aufl, Springer, Berlin, 84 à 86.
 TAVGER, B. A. et ZAITSEV (1956). — *J. E. T. P.* (russe 30, 564) (trad. U. S. A., 3, 430).
 WEBER, L. K. (1929). — *Kristallogr.*, Dtsch., 70, 309.
 ZAMORZAEV, A. M. (1953). — Thèse, Leningrad.
International tables for X-Ray Crystallography (1952), p. 56.

Notations des macles à l'aide du symbolisme des groupes de couleurs de Choubnikov

PAR H. CURIEN,

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences, Paris.

Y. LE CORRE,

Laboratoire de Physique théorique du Collège de France, Paris.

Sommaire. — Les groupes de couleurs décrits par Choubnikov fournissent un symbolisme précis et complet pour les macles par mériédrie et mériédrie réticulaire. Les éléments de symétrie blanc-noir représentent alors les éléments de macle qui font passer d'un individu cristallin (blanc) à l'autre (noir). Le symbolisme des macles par pseudo-symétrie et, en particulier, par changement de phase, nécessiterait l'emploi de groupes de Choubnikov généralisés à un plus grand nombre de couleurs.

1) PRINCIPES.

1. 1 Rappel sur les groupes de couleurs.

Les éléments de symétrie d'orientation compatibles avec la structure périodique des milieux cristallins sont les axes directs et inverses ⁽¹⁾ d'ordres 1, 2, 3, 4 et 6. Ces éléments peuvent se combiner suivant 32 groupes qui donnent les symétries d'orientation des 32 classes cristallines ⁽²⁾. L'article précédent (Le Corre, 1958) montre comment divers cristallographes ont été amenés à définir de nouveaux éléments de symétrie d'orientation, directs et inverses, d'ordres 1, 2, 3, 4, 6, définissant des opérations qui, au lieu de ramener un cristal sur lui-même (à une translation près), font correspondre à un cristal « blanc » un cristal « noir ». Ces nouvelles opérations (qu'on distinguera des opérations

classiques en affectant leur symbole d'un signe ³) peuvent être combinées entre elles et combinées aux opérations classiques pour former des groupes : ces nouveaux groupes de symétrie d'orientation « de couleur » sont au nombre de 122 ; ils comprennent les 32 groupes d'orientation cristallographiques ordinaires, 32 groupes « gris » où chaque direction doit être considérée à la fois comme blanche et noire et 58 groupes blanc-noir ou mixtes (Choubnikov, 1951).

Il nous a semblé naturel d'utiliser ce formalisme nouveau dans la théorie des macles : une macle est en effet une association de deux cristaux de même nature. L'un des individus de la macle peut être considéré comme étant le « cristal blanc », l'autre individu étant le « cristal noir » ; les opérations ordinaires de symétrie d'orientation sont celles qui ramènent à la fois les cristaux blanc et noir sur eux-mêmes, les opérations nouvelles notées en ³ faisant passer du cristal blanc au noir et inversement.

1. 2 Retour sur la classification des macles.

G. Friedel (1904) a montré les avantages d'une classification des macles en trois types.

a) Macles par mériédrie :

L'arrangement atomique qui constitue le cristal peut prendre plusieurs positions par rapport au réseau. Les éléments de macle qui font passer

(1) Une opération autour d'un axe inverse est définie comme étant le produit d'une rotation et d'une inversion par rapport à un centre. Les rôles de $\bar{6}$ et $\bar{3}$ sont donc ici inversés par rapport aux usages des auteurs soviétiques.

(2) Le terme de « classe » n'a pas le même sens dans le langage usuel des cristallographes (les 32 classes) et dans le langage mathématique de la théorie des groupes. C'est pourquoi nous préférons dans la suite désigner ce qu'on appelle, en cristallographie, les 32 classes sous le nom de 32 groupes de symétrie d'orientation, ou plus simplement de 32 groupes d'orientation. Cette dénomination est à la fois explicite et correcte. Les 230 groupes de Schoenflies-Fedorov peuvent de la même façon être désignés sous le nom de groupes de symétrie de position.

de l'une à l'autre de ces positions sont les éléments de symétrie d'orientation du réseau qui ne sont pas éléments de symétrie pour le cristal.

b) *Macles par mériédrie réticulaire :*

Pour les cristaux à axes ternaires (classes cubiques et rhomboédriques), on peut définir un réseau multiple entier simple du réseau primitif, qui possède des éléments de symétrie n'appartenant pas au réseau simple. Ces éléments sont les éléments de macle : ils font passer de l'une à l'autre des orientations possibles pour le réseau simple dans le réseau multiple.

c) *Macles par pseudo-symétrie :*

Le réseau simple (cf. a) ou multiple (cf. b) ne se prolonge plus *exactement* d'un individu à l'autre, mais seulement de façon approchée. Les éléments de macle sont exactement parallèles aux rangées et aux plans réticulaires qui sont des éléments de pseudo-symétrie pour le réseau. Les macles qui peuvent prendre naissance lors des changements de phase constituent un cas particulier intéressant dans ce type.

2) NOTATION DES MACLES PAR MÉRIÉDRIE ET MÉRIÉDRIE RÉTICULAIRE.

2. 1 Correspondance entre groupes cristallographiques et groupes blanc-noir d'ordre double.

La colonne 1 du tableau I reproduit les symboles de 26 classes de symétrie dans lesquelles on peut définir des macles par mériédrie ou mériédrie réticulaire : ce sont les 25 mériédries et l'holoédrie rhomboédrique (voir § 2. 3 le cas de l'holoédrie cubique). Tout groupe blanc-noir possède un sous-groupe et un seul d'ordre moitié ne contenant plus d'éléments en ' : ce sous-groupe est l'un des 32 groupes cristallographiques ordinaires. Inversement, à chacun des 26 groupes cristallographiques, on peut faire correspondre plusieurs groupes blanc-noir qui admettent le groupe de départ comme sous-groupe d'ordre moitié. Les correspondances sont consignées sur le tableau I, qu'on peut construire de la façon suivante :

Étant donné un groupe cristallographique de la colonne 1, on écrit d'abord tous les groupes cristallographiques, d'ordre double, contenant les éléments de départ, et compatibles avec le même réseau, c'est-à-dire appartenant au même

système cristallin (1) que le groupe de départ. On affecte ensuite des ' à tous les éléments de symétrie introduits pour doubler l'ordre du groupe, en respectant naturellement les règles de multiplication propres aux groupes de couleurs. On obtient ainsi les groupes blanc-noir inscrits dans la colonne 2 du tableau I. Il peut être utile d'ailleurs de rappeler ici quelques règles évidentes :

$$\begin{array}{lll} 3' \equiv 3 & 1' & 4' \supset 2 \quad 6' \supset 3 \\ 2' \equiv m' & 3' \equiv 3 & 1' \quad 4' \supset 2 \quad 6' \equiv \frac{3}{m'} \\ & & \frac{4}{m'} \equiv \frac{4}{m'} \end{array}$$

Remarquons que cinq groupes figurent deux fois sur la même ligne, par exemple $\bar{4} \ 2' \ m'$ et $\bar{4} \ m' \ 2'$ ou $3 \ 2' \ 1$ et $3 \ 1 \ 2'$. La position par rapport au réseau des éléments en ' introduits est en effet fort importante pour les considérations des macles et nous avons pris en compte toutes les possibilités. Au total 48 groupes blanc-noir figurent dans la colonne 2. Mais en vertu de la remarque précédente, nous n'avons en fait utilisé que 43 des 58 groupes blanc-noir. Nous verrons un peu plus loin (§ 3) la raison de l'absence de $58 - 43 = 15$ groupes blanc-noir sur le tableau I.

Remarquons encore que sur chaque ligne du tableau I figurent, pour l'ensemble des colonnes 1 et 2, deux, quatre ou huit groupes, suivant que le groupe de la colonne 1 est une hémiedrie, une tétrartoédrie ou une ogdoédrie. Ceci correspond évidemment au fait que l'assemblage atomique peut prendre par rapport au réseau deux, quatre ou huit positions distinctes.

Étant donné maintenant une espèce cristalline appartenant à l'un des 26 groupes cristallographiques d'orientation de la colonne 1 du tableau I, les *diverses macles possibles distinctes, par mériédrie ou mériédrie réticulaire*, sont données par les divers groupes blanc-noir correspondants de la colonne 2. Un groupe blanc-noir comporte, en général, plusieurs éléments en ' : la même macle est obtenue avec l'un quelconque de ces éléments. Il est donc très naturel de désigner la macle par le symbole même du groupe blanc-noir. Ce symbole présente le double avantage de rappeler la symétrie de l'individu (éléments sans ') et de donner à la fois et sans choix

(1) Nous envisageons naturellement les 5 classes rhomboédriques comme pouvant être aussi des mériédries hexagonales. C'est pourquoi, en particulier, l'holoédrie rhomboédrique figure sur notre tableau.

arbitraire tous les éléments de macle équivalents. C'est ainsi par exemple qu'une macle désignée par $\bar{3} \frac{2'}{m'}$ est une association de deux individus de symétrie $\bar{3}$ qui se correspondent l'un à l'autre aussi bien par les axes binaires $2'$ que par les miroirs m' .

2. 2 Exemples.

Nous donnerons maintenant trois exemples destinés à montrer l'intérêt de la notation proposée. A propos de chacun des exemples, nous montrerons d'ailleurs comment on a établi pratiquement les lignes correspondantes du tableau I en suivant les règles énoncées en 2. 1.

2. 2. 1 Le quartz.

Le quartz de basse température cristallise dans la classe 32. C'est une tétrartoédrie du système hexagonal. Les hémiedries de ce système sont :

$$\bar{3} \frac{2}{m} \quad \bar{6} 2 m \quad 6 2 2 \quad \frac{6}{m} \quad 6 m m$$

De cet ensemble, nous ne devons garder que les classes qui possèdent au moins les éléments de symétrie de $3 2$, soit :

$$\bar{3} \frac{2}{m} \quad \bar{6} 2 m \quad 6 2 2$$

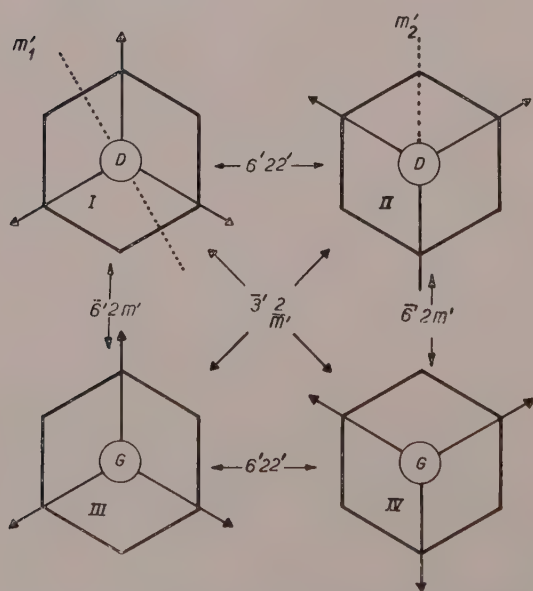


FIG. 1. — Les macles par mériédrie du quartz. D : individus droits ; G : individus gauches. Les flèches sur les axes binaires rappellent la polarité de ces axes. Nous avons rappelé en m_1' et m_2' les directions de plans de première et de deuxième espèce.

Les groupes blanc-noir décrivant les trois macles par mériédrie possibles sont donc :

$$\bar{3}' \frac{2}{m'} \quad \bar{6}' 2 m' \quad 6' 2 2'$$

Ce sont les trois classes inscrites sur le tableau I en regard de $3 2$.

La figure 1 reproduit le schéma des individus qu'on peut effectivement associer dans une macle par mériédrie. La macle $\bar{3}' \frac{2}{m'}$ associe l'individu I à l'individu IV ou l'individu II à l'individu III : c'est une macle à la fois optique et électrique qu'on appelle quelquefois « compound ». La macle $\bar{6}' 2 m'$ associe I à III ou II à IV : c'est la macle optique. La macle $6' 2 2'$ associe I à II ou III à IV : c'est la macle électrique, les éléments de macle sont des éléments directs $6'$ ou $2'$.

2. 2. 2 La Dolomie.

Cette espèce appartient à la classe $\bar{3}$. Le réseau est rhomboédrique. Si nous voulons d'abord trouver les macles par mériédrie, nous ne devons considérer que la seule classe rhomboédrique de symétrie double $\bar{3} \frac{2}{m}$. La macle par mériédrie

sera donc désignée par $\bar{3} \frac{2'}{m'}$; elle peut être considérée aussi bien par symétrie par rapport aux plans de symétrie que par rapport aux axes de symétrie du réseau rhomboédrique. Si on veut maintenant décrire aussi les macles par mériédrie réticulaire, on devra prendre en compte toutes les symétries de degré de symétrie 12, puisqu'on se propose alors d'étudier les orientations de l'édifice cristallin par rapport au réseau multiple hexagonal. Soit :

$$\bar{3} \frac{2}{m} \quad \bar{6} 2 m \quad 6 2 2 \quad \frac{6}{m} \quad 6 m m$$

Les classes $\bar{6} 2 m$, $6 2 2$ et $6 m m$ qui ne contiennent pas de centre, donc pas $\bar{3}$, doivent être éliminées. La considération de la classe $\bar{3} \frac{2}{m}$ a déjà conduit à la macle par mériédrie $\bar{3} \frac{2'}{m'}$,

les éléments $2'$ et m' étant alors les plans et axes de symétrie du réseau rhomboédrique, c'est-à-dire nécessairement les éléments de première espèce du réseau multiple hexagonal (fig. 2). Supposons maintenant que ces éléments $2'$ et m'

soient les éléments de deuxième espèce. Nous obtiendrons alors une macle par mériédrie réticulaire qu'on peut noter :

$$\bar{3} \ 1 \ \frac{2'}{m'}$$

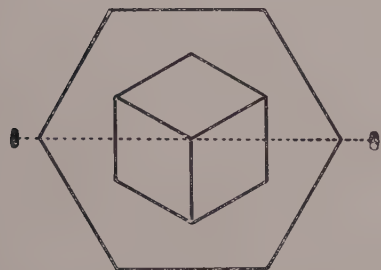


FIG. 2. — Réseau rhomboédrique et réseau hexagonal multiple. Les axes binaires rhomboédriques sont de première espèce pour la maille multiple hexagonale.

De là la nécessité signalée plus haut de la répétition dans la colonne 2 du tableau I de certains groupes blanc-noir : ici le même groupe

$\bar{3} \ 1 \ \frac{2'}{m'}$ doit être considéré deux fois, écrit sous les deux formes $\bar{3} \ 1 \ \frac{2'}{m'}$ et $\bar{3} \ 1 \ \frac{2'}{m'}$.

Enfin $\frac{6'}{m'}$ représente un deuxième type de macle par mériédrie réticulaire.

Nous avons donc au total pour la dolomie trois types de macles possibles, qui ont d'ailleurs été effectivement observées toutes trois et sont signalées par Friedel (1904, p. 379) :

Symbole	Type	Indices de m'
$\bar{3} \ 1 \ \frac{2'}{m'}$	mériédrie	(11.0)
$\bar{3} \ 1 \ \frac{2'}{m'}$	mériédrie réticulaire	(10.0)
$\frac{6'}{m'}$	mériédrie réticulaire	(00.1)

2. 3 Les macles par mériédrie réticulaire des cristaux cubiques.

La situation est ici un peu différente du fait que le réseau multiple hexagonal, s'il gagne par rapport au réseau simple certains éléments de symétrie, tels qu'un axe ternaire, en perd évi-

demment beaucoup d'autres. Le degré de symétrie du réseau simple est 48. Celui du réseau multiple n'est plus que 24. Ce réseau multiple peut être choisi par rapport au réseau simple de 4 façons différentes, en privilégiant successivement les 4 axes ternaires, ce qui rétablit bien le compte.

En fait, le cas de la macle par mériédrie réticulaire d'un cristal cubique est simple : il se déduit immédiatement de celui des cristaux rhomboédriques. Reprenons donc les 5 groupes cubiques de symétrie d'orientation : colonne 1 du tableau II. Dans la colonne 2 du même tableau, nous avons écrit la symétrie rhomboédrique correspondante, c'est-à-dire celle qu'on obtient en ne gardant de la symétrie cubique qu'un seul axe ternaire et les éléments binaires (axes et plans) parallèles ou perpendiculaires à cet axe. Dans l'ensemble des colonnes 3 et 4 figurent les groupes blanc-noir correspondant aux groupes cristallographiques de la colonne 2. L'ensemble des colonnes 2 et (3 + 4) n'est en fait que la reproduction d'une partie du tableau I.

Reprenons maintenant les 5 dernières lignes du tableau I. Les groupes blanc-noir qui y figurent représentent les macles par mériédrie possibles pour les cristaux cubiques (à l'exclusion des macles par mériédrie réticulaire). Si nous considérons ces cristaux comme n'étant que des cas particuliers de cristaux rhomboédriques, c'est-à-dire si nous ne nous intéressons qu'aux éléments de symétrie attachés à un seul axe ternaire, les groupes blanc-noir de la colonne 2 du tableau I se réduisent aux groupes que nous avons rangés dans la colonne 3 du tableau II. Nous en déduisons donc, par différence, que seuls les groupes blanc-noir de la colonne 4 du tableau II représentent des macles par mériédrie réticulaire des cristaux cubiques (à l'exclusion des macles par mériédrie).

On remarque ainsi que, s'il y a un seul type de macle par mériédrie réticulaire pour les cristaux cubiques holoèdres, il y en a plusieurs non équivalents pour les cristaux mérièdres : deux pour les hémiedres, quatre pour les tétartoèdres. Cette remarque avait déjà été faite par Friedel (Groupements cristallins, p. 197).

Prenons l'exemple d'un cristal énantiomorphe de symétrie 4 3 2. La macle $6' \ 2 \ 2'$ qui peut se faire par rotation de 180° autour de l'axe ternaire [111] (élément de macle 6') ou autour d'une rangée [112] (élément de macle 2') associe en effet deux cristaux droits ou deux cristaux gauches. Par contre, la macle $6' \ 2 \ m'$ qui peut se

faire par mirage par rapport à un plan (III) (élément de macle $\bar{6}' \equiv \frac{3}{m'}$) ou par rapport au plan (II $\bar{2}$) (élément de macle m') associe un cristal droit à un cristal gauche.

Dans le cas des mériédries réticulaires des cristaux rhomboédriques, le groupe blanc-noir représentait entièrement la macle, donnant à la fois les éléments de symétrie propres à chacun des individus (éléments sans ') et les éléments de macle faisant passer d'un individu à l'autre (éléments avec '). La situation pour le cas de la mériédrie réticulaire des cristaux cubiques est pour l'instant moins satisfaisante. En effet, si les groupes blanc-noir de la colonne 4 du tableau donnent bien tous les éléments de macle, ils ne donnent plus tous les éléments de symétrie des cristaux : en un mot, la seule donnée du groupe blanc-noir ne permettrait pas de savoir si on a affaire à une macle affectant un cristal rhomboédrique ou un cristal cubique. Il serait facile d'éviter cet inconvénient en adoptant une notation à peine plus complexe. Il n'y aurait pas d'ambiguïté, par exemple, si l'on convenait d'ajouter un signe distinctif au symbole du groupe quand il s'agit de cristaux cubiques (ajouter par exemple la lettre C). Cependant, subsiste le désavantage de ne pas exprimer directement dans le symbole tous les éléments de symétrie de chacun des individus de la macle. Manque en effet évidemment l'énoncé des éléments de symétrie principaux qui tiennent la première position dans les symboles d'Hermann-Mauguin et des axes ternaires autres que celui qui est privilégié par la macle. On peut donc proposer pour caractériser les macles dans ce cas un symbole complexe constitué de deux parties séparées par une virgule, la deuxième partie étant le symbole du groupe blanc-noir, la première rappelant les éléments de symétrie vrais que la seconde ne donne pas. La colonne 5 du tableau II donne les symboles ainsi construits. L'inconvénient réside dans le fait que l'ensemble du symbole ne représente plus un groupe. La virgule figurant dans le symbole évite cependant toute ambiguïté.

3) LE CAS DES 15 GROUPES BLANC-NOIR QUI NE FIGURENT PAS SUR LE TABLEAU I.

Nous avons fait remarquer au § 2. 1 que 15 des 48 groupes blanc-noir n'avaient pas été utilisés dans le tableau I, c'est-à-dire pour la description des macles par mériédrie et mériédrie

réticulaire. Les symboles de ces quinze groupes sont reproduits dans la colonne 2 du tableau III. Dans la colonne 1, nous avons inscrit les groupes purement cristallographiques d'ordre moitié correspondant. L'examen du tableau III montre clairement pourquoi ces quinze groupes blanc-noir ne pouvaient figurer sur le tableau I. En effet, dans le tableau I, à un groupe cristallographique de la colonne 1, nous avons fait correspondre les groupes cristallographiques d'ordre double, du même système cristallin (c'est-à-dire compatible avec le même type de réseau), puis nous affectons des ' aux éléments nouveaux. Nous voyons qu'au contraire, si nous débarrassons de leurs ' les groupes blanc-noir de la colonne 2 du tableau III, nous obtenons des groupes cristallographiques qui ont bien l'ordre double des groupes correspondants de la colonne 1, mais qui ne sont compatibles qu'avec une symétrie de réseau plus élevée, c'est-à-dire qui appartiennent à un système cristallin plus symétrique. De tels groupes blanc-noir ne peuvent donc pas représenter de macles par mériédrie : les éléments en ' ne sont pas des éléments de symétrie pour le réseau. Ils ne sont pas non plus éléments de symétrie exacts pour un réseau multiple : les quinze groupes ne peuvent donc pas non plus représenter des macles par mériédrie réticulaire.

4) LES MACLES PAR PSEUDOSYMMÉTRIE.

Un des intérêts des groupes blanc-noir pour la description des macles est de donner systématiquement tous les éléments de macle équivalents. Le problème ne se pose pas dans le cas des macles par pseudosymétrie. En effet, *une macle par pseudosymétrie n'est définie que par rapport à un seul élément* : un plan de macle qui coïncide avec une direction de plan réticulaire ou un axe de macle qui coïncide avec une direction de rangée réticulaire. La désignation d'une telle macle ne présente donc pas d'ambiguïté ; il suffit de donner le symbole de la symétrie du cristal et les notations cristallographiques du plan ou de l'axe de macle.

Nous avons signalé au § 1. 2 l'importance des macles par pseudosymétrie observées lors de changements de phase (étude des milieux ferro-électriques et ferromagnétiques en particulier). La symétrie diminue en passant par le point de transition vers les températures inférieures. Les éléments de macle possibles sont alors les directions de rangées ou de plans réticulaires qui étaient des éléments de symétrie dans la phase

de haute température et qui ne sont plus qu'éléments de symétrie approchés dans la phase de basse température. Toutes les macles résultant de toutes les pseudosymétries d'une même maille ont été désignées par Friedel sous le nom de *macles correspondantes* : elles sont distinctes.

Pour désigner rationnellement un ensemble de cristaux maclés par changement de phase, il faudrait donc disposer de groupes à $n + 1$ couleurs, n étant le nombre de macles correspondantes distinctes. L'étude systématique de tels groupes ne semble pas encore avoir été faite.

TABLEAU I.

Macles par mériédrie et par mériédrie réticulaire.

Colonne 1 : groupes de symétrie d'orientation de chacun des individus de la macle.

Colonne 2 : groupes blanc-noir représentant les macles possibles.

I	2	I	2
1	$\bar{1}'$	3 2	$\bar{3}' \frac{2}{m'} 1 \quad 6' 2 2' \quad \bar{6}' 2 m'$
2	$\frac{2}{m'}$	3 m	$\bar{3}' \frac{2'}{m} 1 \quad 6' m m' \quad \bar{6}' m 2'$
m	$\frac{2'}{m}$	$\bar{3} \frac{2}{m}$	$\frac{6'}{m'} \frac{2}{m} \frac{2'}{m'}$
2 2 2	$\frac{2}{m'} \frac{2}{m'} \frac{2}{m'}$	6	$\frac{6}{m'} \quad 6 2' 2' \quad 6 m' m'$
m m 2	$\frac{2'}{m} \frac{2'}{m} \frac{2}{m'}$	$\bar{6}$	$\frac{6'}{m} \quad \bar{6} m' 2' \quad \bar{6} 2' m'$
4	$\frac{4}{m'} \quad 4 2' 2' \quad 4 m' m'$	$\frac{6}{m}$	$\frac{6}{m} \frac{2'}{m} \frac{2'}{m'}$
$\bar{4}$	$\frac{4'}{m'} \quad \bar{4} 2' m' \quad \bar{4} m' 2'$	6 2 2	$\frac{6}{m'} \frac{2}{m'} \frac{2}{m'}$
$\frac{4}{m}$	$\frac{4}{m} \frac{2'}{m'} \frac{2'}{m'}$	6 m m	$\frac{6}{m'} \frac{2'}{m} \frac{2'}{m}$
4 2 2	$\frac{4}{m'} \frac{2}{m'} \frac{2}{m'}$	$\bar{6} m 2$	$\frac{6'}{m} \frac{2'}{m} \frac{2}{m'}$
4 m m	$\frac{4}{m'} \frac{2'}{m} \frac{2'}{m}$	2 3	$\frac{2}{m'} \bar{3}' \quad 4' 3 2' \quad \bar{4}' 3 m'$
$\bar{4} 2 m$	$\frac{4'}{m'} \frac{2}{m'} \frac{2'}{m}$	m 3	$\frac{4'}{m} \bar{3}' \frac{2'}{m'}$
3	$\bar{3}' \quad 3 2' 1 \quad 3 1 2' \quad 3 m' 1 \quad 3 1 m' \quad 6' \quad \bar{6}'$	4 3 2	$\frac{4}{m'} \bar{3}' \frac{2}{m'}$
$\bar{3}$	$\bar{3} \frac{2'}{m'} 1 \quad \bar{3} 1 \frac{2'}{m'} \quad \frac{6'}{m'}$	$\bar{4} 3 m$	$\frac{4'}{m'} \bar{3}' \frac{2'}{m}$

TABLEAU II.

Macles par mériédrie réticulaire pour les cristaux cubiques.

Colonne 1 : groupes de symétrie d'orientation de chacun des individus de la macle.

Colonne 2 : groupe ternaire correspondant.

Colonne 3 : groupes blanc-noir correspondant à des macles par mériédrie.

Colonne 4 : groupes blanc-noir correspondant aux macles par mériédrie réticulaire.

Colonne 5 : symboles complets des macles par mériédrie réticulaire possibles dans les cristaux cubiques.

1	2	3	4	5
2 3	3	$\bar{3}'$ 3 2' 1 3 m' 1	3 1 2' 3 1 m' 6' $\bar{6}'$	2 3, 3 1 2' 2 3, 3 1 m' 2 3, 6' 2 3, $\bar{6}'$
m 3	$\bar{3}$	$\bar{3}$ 2' m' 1	$\bar{3}$ 1 2' m' 6' m'	m 3, $\bar{3}$ 1 2' m' m 3, $\frac{6'}{m'}$
4 3 2	3 2	$\bar{3}'$ 2' m' 1	6' 2 2' $\bar{6}'$ 2 m'	4 3, 6' 2 2' 4 3, $\bar{6}'$ 2 m'
$\bar{4}$ 3 m	3 m	$\bar{3}$ 2' m' 1	6' m m' $\bar{6}'$ m 2'	4 3, 6' m m' $\bar{4}$ 3, $\bar{6}'$ m 2'
$\frac{4}{m}$ $\bar{3}$ 2' m	$\bar{3}$ 2' m		$\frac{6'}{m'}$ 2 2' m' m m'	$\frac{4}{m}$ $\bar{3}$, $\frac{6'}{m'}$ 2 2' m' m m'

TABLEAU III.

Les 15 groupes blanc-noir qui ne correspondent pas à des macles par mériédrie ou mériédrie réticulaire (colonne 2).

Colonne 1 : sous-groupes cristallographiques d'ordre moitié correspondants.

1	2	1	2	1	2
1	$\left. \begin{matrix} 2' \\ m' \end{matrix} \right\}$	$\frac{2}{m}$	$\frac{2}{m}$ $\frac{2'}{m'}$ $\frac{2'}{m'}$	$\left. \begin{matrix} 2 m m \\ m \\ 2 \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} \bar{4} 2' m \\ 4' m m' \\ 4' \\ m \end{matrix} \right\}$
$\bar{1}$	$\left. \begin{matrix} 2' \\ m' \end{matrix} \right\}$	2	$\left. \begin{matrix} 4' \\ 4' \end{matrix} \right\}$		
2	$\left\{ \begin{matrix} 2 2' 2' \\ 2 m' m' \end{matrix} \right\}$	2 2 2	$\left\{ \begin{matrix} 4' 2 2' \\ 4 2 m' \end{matrix} \right\}$	$\frac{2}{m}$ $\frac{2}{m}$ $\frac{2}{m}$	$\frac{4'}{m}$ $\frac{2}{m}$ $\frac{2'}{m'}$
m	2' m m'				

BIBLIOGRAPHIE

- CHOUNNIKOV (1951). — *Symétrie et antisymétrie des figures fines*, Moscou.
- LE CORRE, Y. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 120.
- FRIEDEL, G. (1904). — *Étude sur les groupements cristallins*, Saint-Étienne.

Précisions nouvelles sur la constitution et sur l'origine des associations volcaniques

PAR J. JUNG ET R. BROUSSE,

Laboratoire de Pétrographie, Faculté des Sciences de Paris.

Sommaire. — Les associations volcaniques sont étudiées en utilisant des diagrammes d'un modèle nouveau, montrant les variations des rapports $K + Na/K + Na + Ca$ et $K/K + Na$ en fonction de celles des teneurs en silicium. Les différents types d'associations sont d'abord définis d'un point de vue purement pétrographique. Puis on examine les problèmes théoriques posés par leur genèse et par leur répartition à la surface de la Terre.

I. — DÉFINITIONS ET MÉTHODES.

a) Introduction.

A la suite de Kennedy (1938) et surtout depuis la publication du Traité de Turner et Verhoogen (1951), on donne le nom d'*association volcanique* à tout ensemble pétrographique formé par la totalité des roches appartenant à un même cycle éruptif, à l'intérieur des limites d'une même région.

Dans la présente publication, nous avons repris l'étude de la question d'un point de vue tant pétrographique que pétrogénétique, en utilisant des diagrammes de variation d'un nouveau modèle. Le principe de la construction de ces graphiques sera exposé tout d'abord. Nous montrerons, ensuite, que ces diagrammes permettent d'identifier et de classer facilement les différentes sortes d'associations volcaniques qui sont réparties à la surface de la Terre.

b) Principe de la construction des diagrammes.

La composition chimique des roches étudiées est d'abord exprimée en nombre de cations pour cent.

A partir de ces pourcentages d'ions (représentés par les symboles Si, Na, K, Ca, etc.), on calcule la valeur des deux expressions suivantes :

$$R = \frac{K + Na}{K + Na + Ca} \cdot 100$$

et
$$S = \frac{K}{K + Na} \cdot 100$$

Sur deux axes rectangulaires, on porte ensuite, respectivement, en ordonnées, les valeurs de R et celles de S et, en abscisses, les valeurs de Si correspondantes. On obtient ainsi deux diagrammes qui sont appelés l'un diagramme R, ou *calco-alcalin*, et l'autre diagramme S, ou *sodipotassique*.

Pour l'étude de problèmes spéciaux on peut utiliser, bien entendu, d'autres graphiques encore, dont le nombre n'est pas limité. Entre autres, le diagramme *ferro-magnésien*, construit en portant en abscisses les valeurs de Si, et en ordonnées celles de l'expression

$$T = \frac{Fe''}{Fe'' + Mg} \cdot 100$$

rend des services lorsque l'on veut étudier les relations entre basaltes et péridotites. Mais, faute de place, nous n'avons pas pu faire usage de ce troisième diagramme dans la présente publication.

Comme sur tous les graphiques pétrochimiques chaque roche est représentée sur nos diagrammes par un point, et chaque association naturelle par un certain nuage de points. L'expérience nous a appris que pour tracer un bon diagramme, il faut disposer de 20 à 40 analyses, suivant les cas, ces analyses se rapportant à des roches convenablement réparties dans tout le champ pétrographique.

Pour faciliter la lecture des diagrammes, nous y avons entouré d'un trait, les points représentatifs de chaque espèce de roche.

Par ailleurs nous y avons porté un certain nombre de repères. Une ligne horizontale ayant pour ordonnée 50 permet de voir immédiatement si une roche est alcaline ou calcique ; potassique ou sodique.

Les points An, F et Le matérialisent la position de l'anorthite, du feldspath alcalin et de la leucite.

c) Classification des associations.

Les auteurs modernes distinguent, habituellement, trois sortes d'ensembles volcaniques : les associations calco-alcalines, les associations alcalines sodiques et les associations alcalines potassiques. Mais l'interprétation de nos diagrammes conduit à nuancer davantage cette classification. C'est pourquoi nous nous référons par la suite aux subdivisions énumérées dans le tableau A.

TABLEAU A.

Classification proposée des associations volcaniques.

ASSOCIATIONS CALCO-ALCALINES

ASSOCIATIONS ALCALINES SODIQUES	{ sodique faibles sodiques fortes sodiques composées
ASSOCIATIONS ALCALINES POTASSIQUES	{ potassiques faibles potassiques fortes potassiques composées
ASSOCIATIONS ESSENTIEL- LEMENT BASALTIQUES	{ calco-alcalines sodiques faibles potassiques faibles

ASSOCIATIONS ESSENTIELLEMENT RHYOLITIQUES.

Comme on le voit, les associations sodiques ont été divisées en *sodiques faibles* et *sodiques fortes* ; et, de même, les associations potassiques, en *potassiques faibles* et *potassiques fortes*.

Par ailleurs, nous avons dû tenir compte du fait que plusieurs associations peuvent être groupées si étroitement qu'il n'y a plus d'intérêt à les séparer. On a affaire, en ce cas, à des *associations composées*. Il y a des associations composées sodiques et d'autres qui sont potassiques.

A ces associations fortement différenciées, il convient d'ajouter les ensembles *essentiellement basaltiques* (basaltes des plateaux) et les associations *essentiellement rhyolitiques* (rhyolites des

plateaux). A l'intérieur de ces associations spéciales, la différenciation est restée nulle ou rudimentaire.

Nous avons choisi de préférence nos exemples parmi les formations volcaniques actuelles ou d'âge tertiaire. Des exceptions à cette règle n'ont été faites que pour les basaltes et rhyolites des plateaux, mal représentés dans le volcanisme récent. Le problème des spilites et kératophyres, très particulier n'a pas été abordé, non plus que celui des coulées de péridotites, coulées dont l'existence est, en effet, encore discutée.

II. — ASSOCIATIONS CALCO-ALCALINES.

Définition pétrographique. — Les associations calco-alcalines sont définies par l'existence de la série pétrographique :

Basalte — andésite — dacite — rhyolite.

Les deux caractères les plus frappants de ces associations sont, d'une part, la présence de silice libre abondante dans les derniers termes de la suite différenciée, et, d'autre part, l'importance prise par les roches de basicité moyenne notamment par les andésites. Au microscope, on constate que l'hypersthène et la pigeonite peuvent s'ajouter à l'augite, ou la remplacer complètement.

Répartition. — Les associations calco-alcalines se rencontrent typiquement sur l'emplacement des grandes chaînes de montagnes. C'est à elles qu'appartiennent, notamment, les laves rejetées par les volcans de la « ceinture de feu » du Pacifique (Montagnes Rocheuses, Cordillère des Andes, Nouvelle-Zélande, Indonésie, Japon). On les rencontre aussi dans l'arc des Antilles (Martinique, Guadeloupe). Elles sont également classiques dans l'arc des Carpates roumaines, d'où les *dacites* tirent leur nom.

Type : Cascade Range (fig. 1). — La Cascade Range forme l'immense bordure des Montagnes Rocheuses, du côté du Pacifique. De nombreuses roches de cet ensemble ont été analysées (Anderson, 1941 ; Coombs, 1939 ; Thayer, 1937 ; Verhoogen, 1937 ; Williams, 1942).

Le diagramme calco-alcalin (R) est formé par une bande de points, régulière et rectiligne, allant des basaltes jusqu'aux rhyolites. Les basaltes sont groupés autour d'un point ayant pour abscisse Si = 50. Nous dirons qu'il s'agit, en ce cas, d'un *basalte calco-alcalin*. Viennent ensuite

les andésites, avec des teneurs en Si croissantes. Une fois franchie la verticale passant par les repères F (Feldspaths alcalins), on tombe dans le domaine des roches quartziques : celui des dacites, puis celui des rhyolites. Le terminus de la différenciation tombe dans le domaine des rhyolites, à environ $Si = 70$.

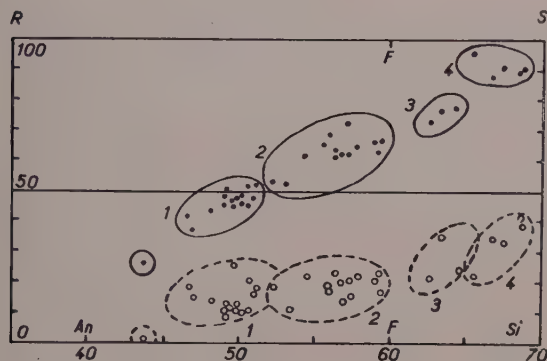


FIG. 1. — Association calco-alcaline : Cascade Range (U. S. A.).

1 : basalte ; 2 : andésite ; 3 : dacite ; 4 : rhyolite.

Cercles noirs : $R = (K + Na / K + Na + Ca) \cdot 100$.

Cercles blancs : $S = (K / K + Na) \cdot 100$.

Variantes. — A titre de contrôle, nous avons construit les diagrammes relatifs aux associations calco-alcalines du Japon et du Yellowstone Park (U. S. A.). Ces diagrammes sont presque identiques à ceux de la Cascade Range. Ils n'en diffèrent, pratiquement, que par le caractère plus ou moins poussé de leur différenciation finale. Cette différenciation s'est arrêtée dans les dacites, au Japon ($Si = 65$), et dans les rhyolites très siliceuses au Yellowstone Park ($Si = 75$). Entre ces deux extrêmes, le terminus de la Cascade Range occupe une position moyenne ($Si = 70$).

III. — ASSOCIATIONS SODIQUES.

Répartition. — Les associations sodiques sont celles que l'on rencontre le plus communément sur toutes les grandes aires stables de notre Planète, qu'elles soient continentales ou océaniques. Ce sont celles qui dominent en Europe, dans le Pacifique, dans l'Atlantique et dans l'océan Indien. La variété sodique faible est la plus fréquente ; la répartition de variété sodique forte est plus sporadique ; le type composé n'est connu que dans les îles Hawaï et quelques îlots polynésiens.

a) Associations sodiques faibles.

Nous rangerons parmi ces associations, celles qui correspondent à la suite pétrographique :

Basalte — andésite — trachyte.

Des rhyolites pauvres en quartz apparaissent, parfois, en fin de différenciation. Le pyroxène le plus courant est une augite riche en magnésium (Augite subcalciq).

Type : île de l'Ascension (fig. 2). — D'assez nombreuses analyses des roches de l'Ascension (océan Atlantique) ont été publiées à l'occasion de travaux déjà assez anciens (Daly, 1927 ; Reinisch, 1912 ; Renard, 1889). Les points représentatifs de ces roches dessinent, sur le diagramme calco-alcalin (R), une trajectoire aussi rectiligne et nette que celle de la Cascade Range. Mais cette trajectoire est déplacée parallèlement à elle-même de 5 unités de Si, environ, en direction des quantités de silice décroissantes. Ceci revient à dire que cette série est notablement *sous-saturée* en silice par rapport aux séries calco-alcalines. Le basalte est ici un *basalte faiblement sodique*, correspondant approximativement à l'abscisse $Si = 45$. Le terminus de la différenciation est une rhyolite pauvre en quartz pour laquelle on a $Si = 65$.

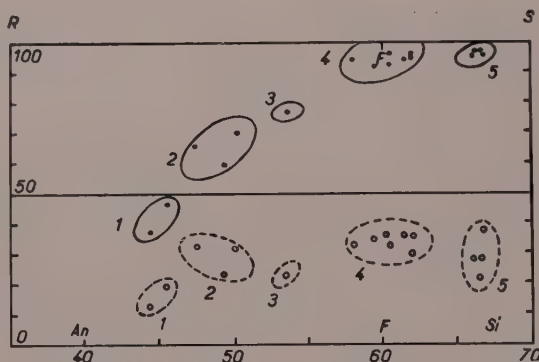


FIG. 2. — Association sodique faible : île de l'Ascension (Océan Atlantique).

1 : basalte ; 2 : trachy-dolérite ; 3 : trachy-andésite ; 4 : trachyte ; 5 : rhyolite.

Points R et points S : voir fig. 1.

Variantes. — De nombreuses îles du Pacifique central sont probablement formées par des associations semblables. En l'état de nos connaissances, on ne peut toutefois être affirmatif que pour les îles Gallapagos et Juan Fernandez. Les diagrammes de ces îles sont presque superposables à ceux de l'île de l'Ascension.

b) Associations sodiques fortes.

Définition pétrographique. — L'association fortement sodique correspond à l'une, ou à l'autre, des deux suites :

Trachy-basalte — trachy-andésite — phonolite à néphéline

ou

Basanite — téphrite — phonolite à néphéline.

Cette association possède une forte individualité, due à la présence de la néphéline au moins dans les termes les plus différenciés. La rareté des roches de basicité moyenne (trachy-andésites et téphrites) est remarquable. Le pyroxène est une augite violette dans les basaltes ; et une augite sodique verte, dans les phonolites. Parfois cette augite verte est remplacée par de l'aegyrine.

Type : Velay (fig. 3). — Les plateaux du Velay sont situés dans le sud-ouest du plateau central français. Les diagrammes de cette région ont été tracés à l'aide de 32 analyses, dont un grand nombre encore inédites (C. Lejon, 1956 ; Lacroix, *passim*).

Le diagramme calco-alcalin (R) montre une trajectoire encore plus décalée vers la gauche que celle de l'Ascension. Autrement dit, la sous-saturation y est encore plus accusée. Le basalte initial (*basalte fortement sodique*) a pour cote $Si = 35$ à 45 . On remarquera la rareté des trachy-andésites et téphrites. Le terminus de la différenciation se situe, dans les phonolites, entre $Si = 50$ et $Si = 60$ à gauche du point F (Feldspaths alcalins).

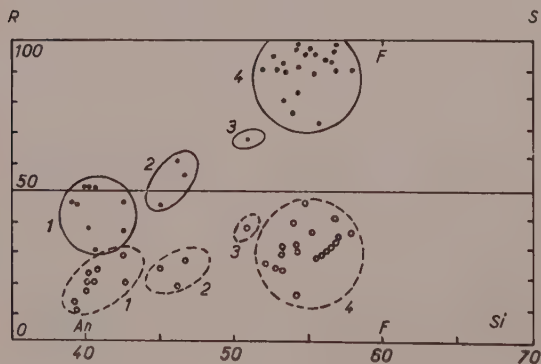


FIG. 3. — Association sodique forte : Chaîne du Velay (Massif Central français).

1 : basalte ; 2 : trachy-andésite ; 3 : latite ; 4 : phonolite. Points R et points S : voir fig. 1.

Variantes. — A titre de contrôle, nous avons tracé les diagrammes des associations sodiques fortes de la Limagne d'Auvergne (socle continental), ainsi que des îles sous le Vent, des îles de Cook, des îles Australes et de Tahiti, dans le Pacifique (domaine océanique). Tous ces diagrammes sont, à peu de choses près, semblables.

c) Associations sodiques composées.

Type : Hawaï (fig. 4). — Le seul bel exemple d'association composée sodique qui ait été identifié jusqu'à présent est celui de l'archipel des Hawaï. Non moins de 67 analyses ont été utilisées pour tracer ce diagramme très complexe (Cross, 1915 ; Daly, 1911 ; Dana, 1889 ; Lyons, 1896 ; Macdonald, 1949 ; Muir et Tilley, 1957 ; Shepherd, 1938 ; Silvestri, 1888 ; Tilley, 1950 ; Washington, 1923, 1926 ; Wenworth, 1947 ; Winchell, 1947).

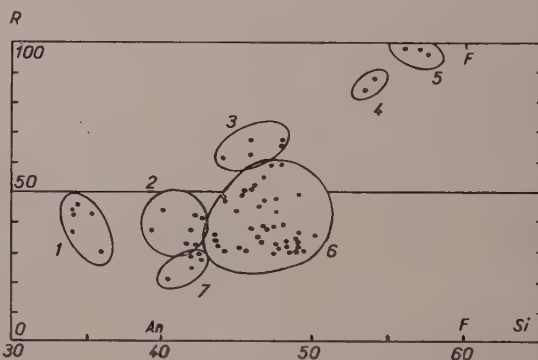


FIG. 4. — Association sodique composée : îles Hawaï.

1 : basanite à néphéline et mélilite ; 2 : basanite à néphéline ; 3 : trachy-andésite ; 4 : andésite ; 5 : trachyte ; 6 : basalte calco-alcalin et basalte faiblement sodique ; 7 : picrite-basalte.

Points R seulement : voir fig. 1.

Le diagramme calco-alcalin (R) confirme et précise les résultats des travaux récents de Tilley (1950) et de Wager (1955). On y voit qu'il existe une suite continue de basaltes s'alignant sur une horizontale du diagramme. Cette suite va depuis des basaltes calco-alcalins ($Si = 50$), en passant par des basaltes sodiques faibles ($Si = 45$), jusqu'à des basaltes sodiques forts ($Si = 45$ à 35).

Il est à remarquer que le basalte calco-alcalin (qui est le basalte dominant) n'est pas différencié, tandis que les quelques basaltes sodiques ont fourni une petite suite comprenant des andésites et des trachytes.

Les îles de Horne et de Wallis, en Polynésie, ainsi que les îles de Santa Cruz, en Mélanésie,

sont également formées par des basaltes calco-alcalins et sodiques associés. Ces archipels constituent des répliques mineures du système hawaïen.

IV. — ASSOCIATIONS POTASSIQUES.

Répartition. — Les associations potassiques faibles et les associations potassiques fortes ne sont pas réparties à la surface de la Terre, exactement de la même façon.

Les associations potassiques faibles se rencontrent, comme les associations sodiques, sur les aires continentales et océaniques stables. Mais plus leur caractère potassique s'affirme, et plus leur répartition devient autonome. Les associations fortement potassiques sont réparties suivant un plan qui semble n'avoir plus aucun rapport avec celui des grandes unités géologiques de la surface.

Les ensembles potassiques forts, à leucite, se rencontrent, en effet, aussi bien sur de vieux socles (Eifel), que dans les régions méditerranéennes (Italie centrale), le long des fossés d'effondrement (Uganda), dans les îles océaniques (Kerguelen, îles Marquises), sur les chaînes de montagne, avec des associations calco-alcalines (Montana, Wyoming, Arizona).

a) Associations potassiques faibles.

Définition pétrographique. — On a affaire, en ce cas à la succession :

Trachy-basalte — *trachy-andésite* — *trachyte*.

Les basaltes initiaux sont, en ce cas, assez nettement potassiques. Un peu d'orthose forme souvent un mince liséré autour des phénocristaux de plagioclase. Le pyroxène est souvent une augite riche en magnésium. Le terminus de la différenciation est constitué par des trachytes, parfois à tridymite abondante.

Type : chaîne des Puys (fig. 5). — La chaîne des Puys est le district volcanique le plus classique de l'Auvergne. 60 échantillons de roches diverses ont été analysés dans cette très petite région (Ph. Glangeaud, 1913 ; Bentor, 1955 ; Lacroix, *passim*).

Le diagramme calco-alcalin (R) est identique à celui de l'Ascension. Mais une notable différence apparaît lorsque l'on regarde le diagramme sodi-potassique (S). On voit alors que les roches

de la chaîne des Puys dérivent d'un basalte un peu plus potassique. On a, en effet :

Chaîne des Puys.. S = 20 à 40

Ascension. S = 10 à 30

Entre le basalte faiblement sodique du type de l'Ascension et le basalte faiblement potassique du type de la chaîne des Puys, il existe un passage continu, correspondant au domaine commun S = 20 à 30.

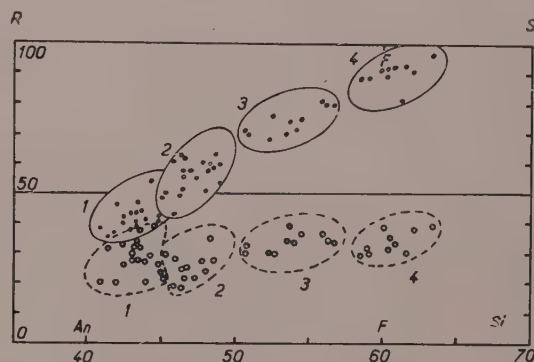


FIG. 5. — Association faiblement potassique :
Chaîne des Puys (Auvergne).

1 : trachy-basalte ; 2 : trachy-andésite ; 3 : latite ; 4 : domite.
Points R et points S : voir fig. 1.

Un caractère constant des associations potassiques faibles est la quasi-horizontalité de la trajectoire de différenciation, sur le diagramme sodi-potassique (S).

Variantes. — Les associations potassiques faibles forment les ensembles les plus importants de l'Auvergne : chaîne des Puys, Mont-Dore et Cantal. Ces deux derniers massifs présentent toutefois une certaine tendance à la « composition » sur laquelle nous reviendrons ultérieurement. Les associations potassiques faibles jouent, aussi, un rôle important dans le Pacifique central et notamment dans les îles Marquises, les îles de la Société et l'archipel des Samoa.

b) Associations potassiques fortes.

Définition pétrographique. — On a affaire, en ce cas, à la suite classique des roches à leucite :

Basanite à leucite — *téphrite à leucite* — *phonolite à leucite*.

Dans les phonolites, la leucite peut être rem-

placée par la néphéline. Les roches de basacité moyenne (téphrites) dominent généralement.

Type : Vésuve (fig. 6). — Les roches du Vésuve constituent un type parfait d'association potassique forte (Washington, 1917; Lacroix, *passim*; Rittmann, 1933).

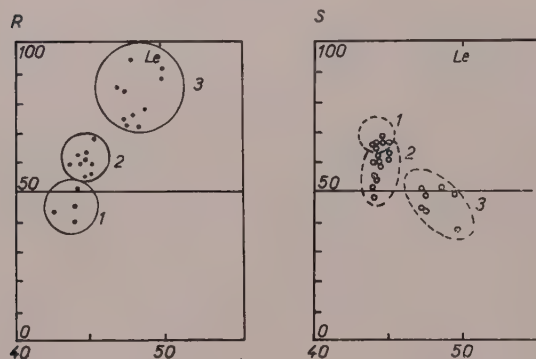


FIG. 6. — Association fortement potassique : Vésuve (Italie centrale).

1 : basanite à leucite ; 2 : téphrite à leucite ; 3 : phonolite. Points R et points S : voir fig. 1.

Le diagramme calco-alkalin (R) présente les caractéristiques suivantes. Le basalte initial est pauvre en silicium, comme celui des associations fortement sodiques. On a, de la même façon : $Si = 40$ à 45 . Mais la trajectoire de la différenciation est très fortement inclinée, ce qui indique que, des basaltes aux phonolites, la teneur en silicium n'a que relativement peu varié.

Le diagramme sodi-potassique est plus surprenant encore. Le basalte initial *fortement potassique* mérite bien son nom. On a, en effet, $S = 60$ à 70 . De plus, la trajectoire descend vers les quantités de silicium croissantes, au lieu de monter comme dans tous les cas décrits jusqu'à présent. Cela revient à dire que les quantités de potassium présentes vont en diminuant, lorsque la différenciation s'accomplit. C'est pourquoi, finalement, les phonolites peuvent contenir de la néphéline au lieu de leucite. Il y a convergence finale avec le diagramme de la série fortement sodique.

c) Associations potassiques composées.

Type : île de Kerguelen (fig. 7). — On dispose actuellement de 27 analyses de roches de Kerguelen, documentation suffisante pour pouvoir distinguer les traits essentiels de l'association (A. Lacroix, 1923; Aubert de la Rue, 1932; Edwards, 1938).

Il s'agit d'un ensemble complexe formé par deux associations simples, l'une potassique faible et l'autre potassique forte. Deux analyses de roches quartziques (une sakalavite et une rhyolite) conduisent à penser qu'il existe, en outre, une troisième série, celle-ci calco-alkaline, très parcimonieusement représentée.

L'association potassique faible renferme des basaltes à analcime, des mugéarites (trachy-andésites à olivine) et des trachytes. L'association potassique forte correspond à des basanites, à des téphrites à leucite et à des phonolites.

L'existence de ces deux alignements parallèles est bien visible sur le diagramme (R) calco-alkalin (fig. 7). Le diagramme sodi-potassique est plus compliqué. Il montre, en effet, la superposition d'un alignement normal du type chaîne des Puys, à un alignement à pente inverse du type Vésuve.

On a donc affaire, à Kerguelen, à une sorte de pendant potassique du système des îles Hawaï.

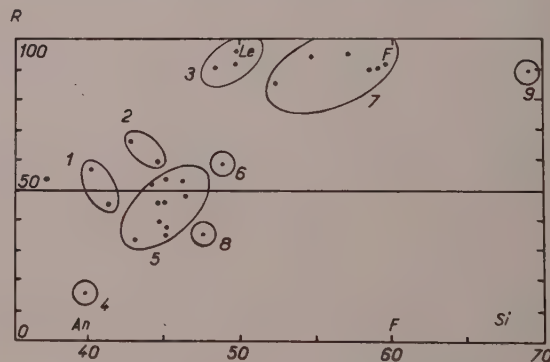


FIG. 7. — Association potassique composée : Îles Kerguelen (Mers australes).

1 : basanite à néphéline ; 2 : téphrite à leucite et néphéline ; 3 : phonolite ; 4 : océanite ; 5 : basanite ; 6 : mugéarite ; 7 : trachyte ; 8 : sakalavite ; 9 : rhyolite.

Points R seulement : voir fig. 1.

V. — ASSOCIATIONS ESSENTIELLEMENT BASALTIQUES.

Nous ne nous occuperons ici que des *basaltes des plateaux* (Flood basalts), laissant par principe de côté le cas des sills et filons de dolérites que l'on trouve dans les mêmes régions.

Kennedy et Anderson (1938) ont montré, depuis longtemps, dans un travail resté célèbre, qu'il faut distinguer deux sortes de basaltes des plateaux : l'un relativement riche en silicium (*Basalte tholéitique*), et l'autre légèrement sous-saturé (*Basalte à olivine*). Depuis lors, Green et

Poldervaart (1955) ont précisé qu'entre ces termes extrêmes, tous les intermédiaires peuvent exister.

Après avoir porté sur nos diagrammes un grand nombre d'ensembles du type des plateaux, nous avons choisi comme types les basaltes du Deccan (Indes), d'Islande et des îles Hébrides (Écosse).

Les caractéristiques de ces basaltes sont données par le tableau B. On voit immédiatement qu'il n'y a pas là de basalte spécial, d'un type inconnu. Les basaltes du Deccan sont du type calco-alcalin ; ceux de l'Islande, faiblement sodiques ; et ceux des Hébrides, faiblement potassiques.

TABLEAU B.

Classification des basaltes des plateaux.

	Si	S=K/K +Na	Type de basalte
Deccan (14 analyses)	48 à 50	10 à 20	calco-alcalin
Islande (8 analyses)	42 à 47	5 à 25	sodique faible
Hébrides (8 analyses)	40 à 45	20 à 40	potassique faible

Notre basalte calco-alcalin correspond à l'ancien « basalte tholéitique » et nos basaltes alcalins faibles à l'ancien « basalte à olivine », de Kennedy et Anderson. Au sein de ces anciens « basaltes à olivine », nous sommes donc amenés à situer maintenant une coupure, nouvelle, ou, du moins, qui n'avait pas encore été bien clairement faite antérieurement.

Il est à remarquer que parmi les basaltes des plateaux, on n'a pas encore signalé jusqu'ici de formations qui soient du type fortement sodique ou fortement potassique.

Soulignons, pour terminer ce qui a trait aux basaltes des plateaux, que les *flood basalts* du Deccan ont la même composition que les basaltes calco-alcalins de l'archipel des Hawaï.

VI. ASSOCIATIONS

ESSENTIELLEMENT RHYOLITIQUES.

Répartition. — On rencontre dans la masse ou sur l'emplacement des grandes chaînes de montagnes, d'énormes complexes volcaniques essentiellement rhyolitiques, toujours d'âge ancien. Les uns sont contemporains de l'enfoncement des géosynclinaux, par exemple les rhyolites du

Cambrien du Maroc ; les autres viennent, en recouvrement sur des chaînes fraîchement plissées et érodées, comme les rhyolites permienes de l'Estérel, des Vosges et de la Forêt-Noire. Ces rhyolites permienes pourraient être fort justement appelées « rhyolites des plateaux », par comparaison avec les « basaltes des plateaux » dont il a été question au cours du chapitre précédent. Dans de tels systèmes, les rhyolites ont une prépondérance spectaculaire. Les autres roches et surtout les basaltes n'y sont que pauvrement représentés ou ils peuvent même manquer complètement.

Type : Estérel (fig. 8). — La composition chimique des roches volcaniques de l'Estérel est bien connue grâce aux travaux de A. Michel-Lévy (1910) et de P. Bordet (1951). La figure 8 montre l'aspect du diagramme sodi-potassique (S), le seul qui soit intéressant.

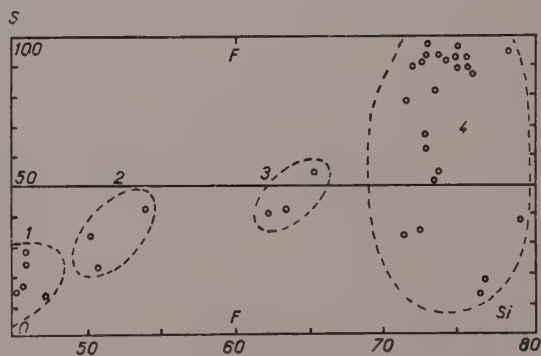


FIG. 8. — Association essentiellement rhyolitique : Estérel (France).

1 : trachy-dolérite ; 2 : trachy-andésite ; 3 : rhyolitoïde ; 4 : rhyolite.

Points S seulement : voir fig. 1.

Écartons d'abord le cas de quelques rares dolérites et trachy-andésites n'ayant rien de commun avec les roches acides de la partie droite du diagramme. Laissons aussi de côté le cas des « rhyolitoïdes » (trachytes contenant un peu de quartz virtuel), qui posent un problème qui sera discuté ultérieurement. Tenons-nous-en au cas des rhyolites (domaine 4).

On remarque immédiatement que l'on n'a plus affaire, en ce cas, à des alignements de points, mais à une *aire de dispersion* au sein de laquelle les points sont répartis parfois isolément, d'autres fois en se groupant en constellations. Précisons qu'il s'agit de roches exceptionnellement riches en silicium ($Si = 70$ à 80) correspon-

dant à un éventail des valeurs de S anormalement ouvert ($S = 10$ à 100).

Origine des associations essentiellement rhyolitiques. — Le problème de l'origine des ensembles essentiellement rhyolitiques a été étudié depuis longtemps. L'hypothèse de Daly, suivant laquelle les épanchements essentiellement rhyolitiques du Yellowstone Park seraient constitués par des laves montées en suivant des cheminées branchées directement, en profondeur, sur des batholites de granite, est aujourd'hui classique. Il paraît probable, en effet, que les rhyolites de l'Estérel ne dérivent pas d'un hypothétique magma basaltique, resté en profondeur. Le caractère aberrant de leur diagramme est beaucoup plus en accord avec la théorie de la fusion locale des racines granitiques et gneissiques de la chaîne hercynienne.

Cette conception trouve d'ailleurs un solide appui dans le résultat des recherches expérimentales sur la cristallisation fractionnée dans le système $\text{Si}_3\text{AlO}_5\text{Na} - \text{Si}_3\text{AlO}_5\text{K} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (Tuttle, 1955). A la lumière de ces données, on peut démontrer que les rhyolites de l'Estérel tombent dans le champ du quartz primaire (au moins pour partie) et non dans celui des feldspaths primaires. Il serait donc *théoriquement* impossible que de telles roches représentent le produit de la cristallisation fractionnée d'un magma basaltique.

VII. — PROFONDEUR DES FOYERS DES DIFFÉRENTES SORTES DE BASALTES.

Rappelons d'abord, en quelques mots, quels sont les caractères chimiques distinctifs des différentes sortes de basaltes.

1° La teneur en silicium des basaltes varie de façon continue, depuis les basaltes calco-alcalins ($\text{Si} = 50$ à 45), jusqu'aux basaltes fortement sodiques ou fortement potassiques ($\text{Si} = 45$ à 35).

2° Dans le cas des basaltes sodiques, lorsque Si décroît, les valeurs des rapports R et S restent pratiquement les mêmes ($S = 10$ à 20).

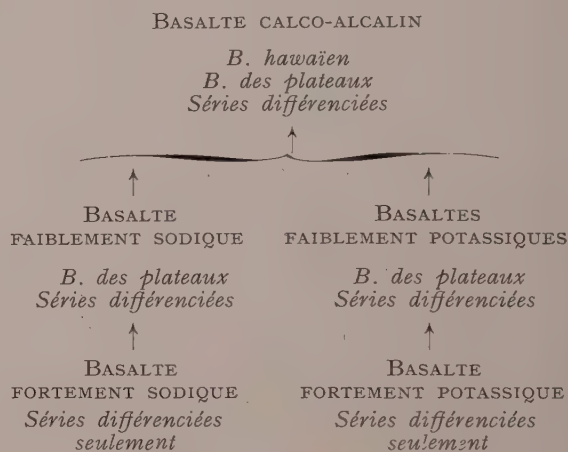
3° Tout différent est le cas des basaltes potassiques. Lorsque Si décroît, leur teneur en potassium augmente brusquement jusqu'à des valeurs que l'on aurait tendance à qualifier d'aberrantes ($S = 60$ à 70).

Ces données ont servi à construire le tableau C. On peut remarquer que ces relations entre basaltes viennent à l'appui de l'hypothèse de l'échelonnement des foyers de fusion, à des profondeurs croissantes, au sein de l'écorce terrestre.

TABEAU C.

Relations entre les différents types de basaltes.

Les flèches indiquent le sens des teneurs en Si croissantes.



Cette hypothèse a d'autant plus d'intérêt qu'elle est fortement étayée par les enseignements de la vulcanologie.

Il existe, en effet, de nombreuses raisons de penser que les basaltes fortement sodiques et les basaltes fortement potassiques sont issus de foyers situés dans les parties les plus profondes de la couche basaltique. Ces foyers fournissent, en effet, des séries extrêmement différenciées dans le sens noir-blanc. De plus les centres volcaniques fortement alcalins sont relativement rares et irrégulièrement dispersés à la surface. Suivant une théorie récente de Harris (1957), les basaltes potassiques pourraient même représenter le produit de la fusion partielle et de la *zone refining* de la couche péridotique.

Par contre, les basaltes faiblement sodiques et les basaltes faiblement potassiques paraissent provenir de foyers situés à des profondeurs moindres. Non seulement ces basaltes ont alimenté de nombreux volcans émettant des séries à andésites abondantes, mais ils se sont parfois épanchés à la surface, à l'état brut, en donnant naissance à des coulées des plateaux (Islande, îles Hébrides).

Quant aux basaltes calco-alcalins, il est presque certain qu'ils se sont formés par la fusion locale de la partie supérieure de la couche basique. En effet, ces basaltes jaillissent spectaculairement, à l'état brut, hors des cratères hawaïens et ils forment la plupart des coulées des plateaux (type du Deccan). Par ailleurs, les produits de leur différenciation, parmi lesquels les andésites dominant, alimentent un volcanisme dont la répartition suit déjà, exactement, le tracé des grands sillons orogéniques de la croûte acide superficielle.

Il ne reste plus à rappeler, pour terminer cette énumération, qu'il existe, enfin, des associations essentiellement rhyolitiques qui doivent être regardées comme le produit de la fusion locale des racines granitiques et gneissiques des chaînes de montagnes elles-mêmes.

En l'état de nos connaissances, ce schéma ne peut être présenté qu'à titre de thème de discussion. Le rassemblement d'une documentation régionale plus abondante pourra seul permettre de traiter tous ces problèmes plus à fond.

BIBLIOGRAPHIE

- ANDERSON, C. A. (1941). — *California Univ. Bull. Dept. Geol. Sci.*, 25, 387.
- AUBERT DE LA RUE, E. (1932). — *Rev. Géogr. phys. Géol. dynam.*, 1.
- COOMBS, H. A. (1939). — *Bull. geol. Soc. Amer.*, 50, 1493.
- CROSS, W. (1915). — *U. S. geol. Surv. Prof. Paper*, 88.
- BENTOR, Y. (1955). — *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 52, 373.
- BORDET, P. (1951). — *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*
- DALY, R. A. (1911). — *J. Geol., U. S. A.*, 19, 289.
- DALY, R. A. (1927). — *Proc. amer. Acad. Arts Sci.*, 60, 1.
- DANA, E. S. (1889). — *Amer. J. Sci.*, 37, 441.
- EDWARDS, A. B. (1938). — *Rep. B. A. N-Z Antarctic Research Exp.*, 72.
- GLANGEAUD, Ph. (1913). — *Bull. Soc. Fr.*, 22, 1.
- GREEN, J. et POLDERVAART, A. (1955). — *Geochem. Cosmochem. Acta*, 7, 177.
- HARRIS, P. G. (1957). — *Geochem. Cosmochem. Acta*, 12, 195.
- HOLMES, A. (1950). — *Amer. Mineral.*, 35, 772.
- KENNEDY, W. Q. et ANDERSON, E. M. (1938). — *Bull. Volcanol.*, 3, 23.
- LACROIX, A. (1910). — *Bull. Soc. géol. Fr.*, 4, 91.
- LACROIX, A. (1923). — *Minéralogie de Madagascar*, Société d'éditions géographiques, maritimes et coloniales, Paris, 3.
- LACROIX, A. (1928). — *Mém. Acad. Sci.*, 59, 1.
- LACROIX, A. (1941). — *Mém. Acad. Sci.*, 63, 1.
- LEJON, C. (1956). — *Dipl. Études sup., Fac. Sci., Paris*.
- LYONS, A. B. (1896). — *Amer. J. Sci.*, 2, 421.
- MACDONALD, G. A. (1949). — *Bull. geol. Soc. Amer.*, 60, 1541.
- MACDONALD, G. A. (1949). — *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 214-D, 51.
- MICHEL-LEVY, A. (1910). — *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 21, 263.
- MUIR, I. D. et TILLEY, C. E. (1957). — *Amer. J. Sci.*, 255, 241.
- PERRIN, R. (1953). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 236, 1063.
- POWERS, H. A. (1955). — *Geochem. Cosmochem. Acta*, 7, 77.
- RENARD, A. (1889). — *Challenger Reports*.
- REINISCH (1912). — *Deutsche Südpolar. Exp.* 1901-1903.
- RITTMANN, A. (1933). — *Z. Vulkanolog.*, 15, 8.
- SCHERILLO, A. (1953). — *Bull. Volcanolog.*, 13, 129.
- SHEPHERD, E. S. (1938). — *Amer. J. Sci.*, 35-A, 335.
- THAYER, T. P. (1937). — *Bull. geol. Soc. Amer.*, 48, 1611.
- TILLEY, C. E. (1950). — *Quart. J. geol. Soc. G. B.*, 106, 37.
- TURNER, F. J., VERHOOGEN, J. (1951). — *Igneous and metamorphic Petrology*, New-York.
- TUTTLE, O. F. (1955). — *Colloques internationaux C. N. R. S.*, 98, 299.
- VERHOOGEN, J. (1937). — *Amer. J. Sci.*, 33, 63.
- WAGER, L. R. (1956). — *Geochem. Cosmochem. Acta*, 9, 217.
- WASHINGTON, H. S. (1917). — *U. S. Geol. Surv. Prof. Papers*, 99.
- WASHINGTON, H. S. (1923). — *Amer. J. Sci.*, 5, 465.
- WASHINGTON, H. S. et KEYES, M. G. (1926). — *Amer. J. Sci.*, 12, 336.
- WENTWORTH, C. K. et WINCHELL, H. (1947). — *Bull. geol. Soc. Amer.*, 58, 49.
- WILLIAMS, H. (1935). — *Bull. geol. Soc. Amer.*, 46, 253.
- WILLIAMS, H. (1936). — *Bull. geol. Soc. Amer.*, 47, p. III.
- WILLIAMS, H. (1942). — *Carnegie Institution of Washington*, 540.
- WINCHELL, H. (1947). — *Bull. geol. Soc. Amer.*, 58, 1.

Nouveau dispositif d'analyse thermique différentielle

PAR J. PAPAILHAU,

Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, Toulouse.

Sommaire. — Description d'un appareil d'analyse thermique différentielle permettant d'opérer jusqu'à la température de 1250° C en atmosphère strictement contrôlée et sous vide partiel, sur des échantillons pouvant éventuellement être soumis à la fusion.

Les prises d'essai sont de 3 décigrammes au maximum. Les creusets de forme nouvelle et facilement interchangeables, peuvent être réalisés dans des matériaux divers en fonction de la nature chimique de l'échantillon. Quelques diagrammes, réalisés dans des conditions diverses, à partir d'échantillons de sidérose, de calcite et de chalcopryrite, montrent les possibilités de l'appareil.

L'analyse thermique différentielle (1), procédé courant de diagnose des espèces minéralogiques, constitue également un procédé d'étude des réactions à l'état solide (ou entre solides et gaz) au sein d'un échantillon soumis à une loi de chauffe donnée.

Un appareil d'analyse thermique différentielle comprend trois parties classiques :

1) Un four alimenté par un ensemble destiné à élever sa température suivant une loi définie et reproductible.

2) Un dispositif supportant trois creusets identiques, les deux premiers destinés à contenir l'échantillon de référence (matière inerte), le troisième, l'échantillon à étudier.

3) Un dispositif permettant de mesurer et d'enregistrer les différences de température entre l'échantillon de référence et l'échantillon étudié et de connaître la température moyenne de l'ensemble.

Le dispositif que nous avons mis au point permet, par l'emploi de creusets d'une forme nouvelle, d'opérer à hautes températures, en atmosphère strictement contrôlée et sous vide partiel, sur des échantillons pouvant éventuellement être soumis à la fusion.

(1) Abréviations utilisées dans le texte :

A. T. D. : analyse thermique différentielle ; Ex : exothermique ; Ed : endothermique.

I. — DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE.

1. Le four.

Nous utilisons un four tubulaire, bobiné en Kanthal, à axe vertical, fixé sur une plate-forme qui peut coulisser le long de glissières verti-

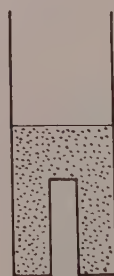


FIG. 1.

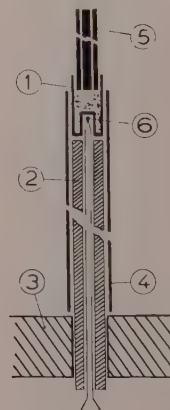


FIG. 2.

FIG. 1. — Coupe du creuset.

FIG. 2. — Détail du montage d'un creuset. Montage d'A. T. D. en atmosphère normale.

cales afin de permettre une mise en place aisée des creusets. Il est alimenté par un autotransformateur dont le curseur est entraîné, par l'intermédiaire d'une came, au moyen d'un petit

moteur. Le choix de la tension initiale et la forme de la came permettent de définir la loi de chauffe. Nous utilisons une vitesse de chauffe sensiblement constante qui permet d'atteindre la température maximum de 1250° C en 120 minutes environ.

2. Les creusets et leurs supports.

Les creusets, indépendants du reste de l'appareil, ont une forme cylindrique précisée par le schéma de la figure 1 qui en représente une coupe par un plan passant par l'axe de révolution.

Le renflement intérieur, situé à la partie basse du creuset, est destiné à servir de logement à la soudure du thermocouple. Celle-ci se trouve ainsi entourée par la matière en réaction, mais protégée contre son action corrosive éventuelle.

Comme l'indique la figure 2, chaque creuset (1) est supporté par un tube cylindrique (2) fixé à sa partie inférieure sur un socle (3) servant de guide de façon que ces trois tubes soient parallèles à l'axe du four. Un tube (4) jouant librement sur le tube (2) et reposant sur le socle (3) par son extrémité inférieure maintient le creuset dans une position verticale.

Une tige pleine réfractaire (5), guidée à la partie supérieure du four, repose sur l'échantillon et ne peut glisser librement que dans un mouvement vertical; elle assure un tassement constant de la matière, soit par son poids seul, soit par addition d'une masse déterminée sur la partie de la tige extérieure au four. La soudure du couple thermoélectrique, comme nous l'avons déjà indiqué, vient se loger au fond du renflement spécial du creuset (1). L'isolement des fils du couple est assuré par le tube bifilaire (2).

Trois dispositifs analogues à celui que nous venons de décrire sont disposés symétriquement autour de l'axe du four.

En fonction de la nature chimique des produits que l'on soumet à l'A. T. D., les creusets peuvent être réalisés dans une série de matériaux divers (silice, alumine, acier inoxydable, platine, etc...), et grâce à leur montage sont facilement interchangeables.

On peut ainsi opérer sur des quantités de matière qu'il est possible de déterminer avec précision avant et après l'analyse.

Si on utilise un creuset métallique, on remarque que celui-ci se trouve placé dans une enceinte peu conductrice (tubes (2), (4) et (5), fig. 2) qui joue le rôle de réflecteur calorifique. Le rayonnement par la paroi extérieure du

creuset est diminué et, par ce moyen, la sensibilité de l'A. T. D. est nettement améliorée.

L'échantillon de référence utilisé (matière inerte) est de l'alumine calcinée Al_2O_3 (grains de 160 microns environ).

3. Les enregistreurs.

Le couple différentiel (chromel-alumel ou platine-platine rhodié) est branché directement aux bornes d'un potentiomètre électronique MECI, type Speedomax, dont la déviation totale correspond à une différence de potentiel de 1 mV pour une échelle de 25 cm de longueur. Le zéro de l'appareil, décalé, permet d'enregistrer directement des différences de potentiel comprises entre - 0,25 et + 0,75 mV. Avec un couple chromel-alumel la sensibilité de l'appareil est de 0,1° C par millimètre sur l'enregistreur.

La température est mesurée à l'aide d'un couple platine-platine rhodié relié aux bornes d'un enregistreur.

Les anomalies thermiques sont repérées entre deux creusets contenant, l'un une matière inerte de référence (Al_2O_3); l'autre, l'échantillon à étudier. La température moyenne est mesurée séparément dans le troisième creuset contenant lui aussi une matière inerte.

4. L'échantillon.

Le choix de la granulométrie de l'échantillon est commandé par deux facteurs antagonistes : d'une part, la nécessité d'augmenter au maximum les surfaces de contact entre la matière et le gaz afin d'assurer un balayage aussi parfait que possible, conduit au choix d'un échantillon réduit en poudre très fine. D'autre part, la possibilité de réaliser un balayage avec un courant gazeux assez intense amène le choix de grains assez gros.

Après divers essais, nous avons choisi d'utiliser des échantillons dont les grains ont un diamètre moyen de 160 microns.

D'autre part, afin que les divers creusets aient des conductibilités calorifiques voisines, nous dispersons l'échantillon étudié au sein d'alumine (échantillon de référence). Les granulométries de la substance étudiée et de la matière inerte sont choisies aussi peu différentes que possible. Suivant les cas, le taux de matière active peut aller jusqu'à 50 % du mélange. Les prises d'essai ne sont jamais supérieures à 3 décigrammes.

II. — UTILISATIONS DIVERSES DE L'APPAREIL.

Cet appareil d'analyse thermique différentielle est utilisable dans diverses conditions et nous allons préciser les montages correspondants. On peut en effet faire des analyses :

- en atmosphère normale,
- en atmosphère définie,
- en courant gazeux défini,
- en recueillant tout ou partie des gaz de réaction,
- sous vide.

1) Analyse en atmosphère normale.

Dans la plupart des cas que nous avons étudiés l'atmosphère du four était sans action sur l'échantillon. Le creuset est placé, comme l'indique la figure 2, surmonté de la tige-poussoir.

2) Analyse en atmosphère définie.

Dans ce cas, la tige-poussoir pleine est remplacée par une tige comportant plusieurs canaux coaxiaux par lesquels on fait arriver le courant gazeux choisi. Ce montage assure ainsi une atmosphère définie à la surface du creuset et un tassement constant de la matière.



FIG. 3.



FIG. 4.

Montage d'A. T. D.

FIG. 3 : en atmosphère définie.

FIG. 4 : en courant gazeux défini.

S'il n'est pas souhaitable d'assurer une pression sur l'échantillon, il suffit alors de fixer la tige par sa partie extérieure au four dans une position telle que son extrémité inférieure pénètre dans le creuset et soit à quelques millimètres de la surface de la matière en réaction (voir fig. 3).

3) Analyse en courant gazeux défini.

On réalise alors le montage du creuset indiqué sur la figure 4.

Un tube réfractaire, dont le diamètre est tel qu'il rentre avec un jeu très faible à l'intérieur du creuset, pénètre jusqu'à la partie inférieure de ce dernier. L'échantillon est placé à l'intérieur de ce tube et entoure, comme précédemment, le logement de la soudure thermo-électrique. Le courant gazeux envoyé par la partie supérieure du tube réfractaire est obligé de traverser la matière en réaction avant de s'échapper par l'espace compris entre le creuset et ce tube. Si l'on désire assurer un tassement constant de la matière, on place à l'intérieur du tube réfractaire, sur l'échantillon, un tube multicanaux (analogue au tube du paragraphe précédent) qui, par son poids, assure la pression sur l'échantillon en même temps que la répartition du courant gazeux à sa surface. Notons que pour avoir un même volume utile occupé par l'échantillon, le diamètre du creuset doit être légèrement plus grand que dans les cas précédents, afin de tenir compte du volume occupé par le tube d'amenée du gaz.

4) Analyse des gaz de réactions.

Il peut être intéressant de recueillir les gaz de réactions à un moment déterminé d'une analyse. On réalise alors le montage de la figure 5.

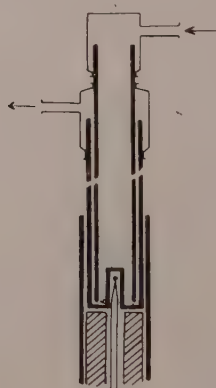


FIG. 5.



FIG. 6.

Montage d'A. T. D.

FIG. 5 : avec analyse des gaz de réactions.

FIG. 6 : sous vide.

Le montage est identique à celui du cas précédent mais le tube constituant le creuset se pro-

longe vers le haut, jusqu'à l'extérieur du four. Un manchon s'appuyant d'une part sur le creuset, et d'autre part sur le tube intérieur permet d'envoyer un gaz inerte, chargé d'entraîner les gaz de réactions, dans l'espace compris entre le tube creuset et le tube intérieur. Ces gaz traversent la matière en réaction avant de ressortir par le haut du tube intérieur et peuvent alors être recueillis.

5) Analyse sous vide.

Le creuset (fig. 6) a la forme habituelle mais se prolonge jusqu'à l'extérieur du four.

Le vide est réalisé uniquement à l'intérieur du creuset, ce qui rend l'utilisation de cette méthode particulièrement simple.

Nous opérons couramment avec un vide de 1 mm de mercure environ obtenu à l'aide d'une pompe à palettes.

III. — RÉSULTATS OBTENUS.

A titre d'exemple, nous avons réuni quelques courbes réalisées dans des conditions variées à partir d'échantillons de sidérose, de calcite et de chalcopryrite.

En courant gazeux, les débits étaient sensiblement identiques et voisins de 50 cm³/minute. Les transformations cristallines de la matière ont été précisées au moyen de diagrammes de poudre de rayons X, réalisés à partir d'échantillons obtenus en arrêtant l'A. T. D. à diverses températures.

1) Sidérose.

Les analyses ont été réalisées dans le vide, dans l'air, et en courant d'azote, de gaz carbonique, d'air et d'oxygène. Les courbes sont groupées sur la figure 7.

Sous vide partiel (courbe *a*), la courbe d'A. T. D. présente un grand crochet endothermique, dont le maximum d'amplitude se situe à 480°C, qui correspond à la décomposition de la sidérose en FeO. Les rayons X révèlent un mélange de FeO et Fe₃O₄ (dû à l'oxydation spontanée du FeO au contact de l'air en fin d'analyse).

En courant d'azote (courbe *b*), la décarbonatation a lieu à une température un peu plus élevée, vers 500°C (Ed 1) mais on distingue vers 530°C une faible réaction exothermique de FeO en Fe₃O₄ (par suite de traces d'oxygène contenues dans l'azote). Jusqu'à 1190°C, existe un mélange de FeO et Fe₃O₄. A 1190°C, une réaction

exothermique Ex 2 marque la réduction de Fe₃O₄ en FeO qui reste en équilibre métastable à la température ordinaire.

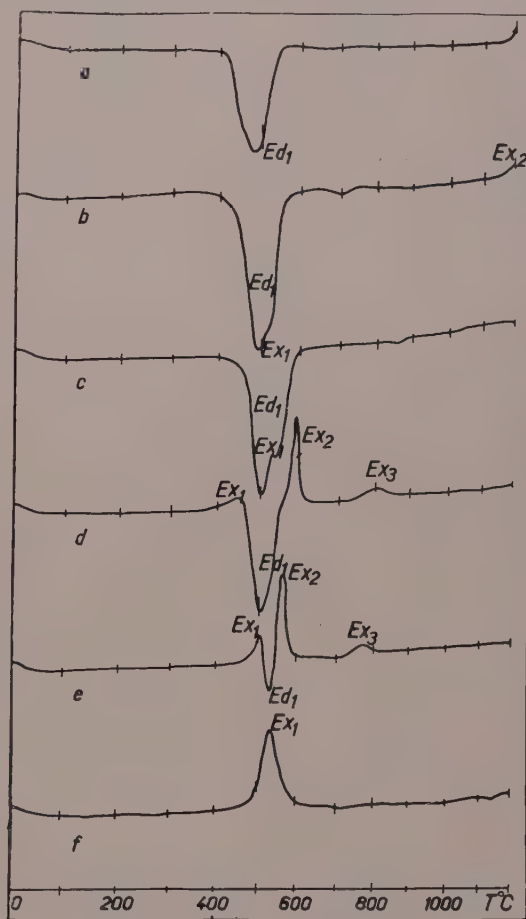


FIG. 7. — Diagrammes d'A. T. D. de sidérose : *a* : sous vide partiel ; *b* : en courant d'azote ; *c* : en courant de gaz carbonique ; *d* : dans l'air ; *e* : en courant d'air ; *f* : en courant d'oxygène.

En courant de CO₂ (courbe *c*), la courbe d'A. T. D. est très semblable à la précédente. Toutefois, le crochet Ex 1 est beaucoup plus marqué par suite de la quantité plus grande d'oxygène.

La courbe d'A. T. D. de la sidérose chauffée dans l'air est nettement différente des précédentes (courbe *d*).

On distingue :

— de 380°C à 460°C, une partie exothermique Ex 1, où le carbonate se décompose en FeO immédiatement oxydé en Fe₃O₄ ;

— de 460°C à 550°C, une partie endothermique Ed 1, où la décarbonatation est prépondérante ;

— de 550°C à 620°C, une réaction exothermique Ex 2, pendant laquelle tout le FeO formé se transforme en Fe_3O_4 ;

— à 800°C environ, la réaction exothermique Ex 3 marque l'oxydation de Fe_3O_4 en Fe_2O_3 .

En courant d'air (courbe *e*), les réactions d'oxydation sont plus rapides et les crochets Ex 1 et Ex 2 augmentent d'amplitude au détriment de Ed 1. La réaction Ex 3 a lieu à température plus basse et tend à se confondre avec Ex 2 si le courant d'air est plus rapide.

En courant d'oxygène (courbe *f*), les réactions endothermiques sont totalement masquées et on n'aperçoit plus qu'un grand crochet exothermique, au cours duquel la sidérose se transforme en Fe_2O_3 .

2) Calcite.

Nous avons réalisé (fig. 8) trois A. T. D. à partir d'échantillons de calcite chauffés dans le

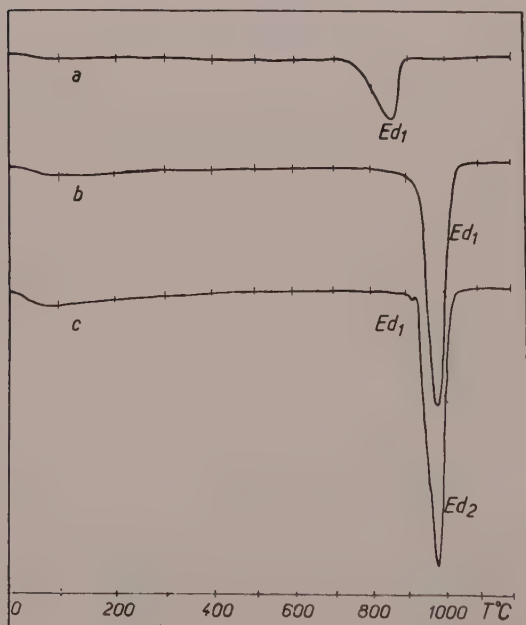


FIG. 8. — Diagrammes d'A. T. D. de calcite : *a* : sous vide partiel ; *b* : en courant d'air ; *c* : en courant de gaz carbonique.

vide, en courant d'air et en courant de gaz carbonique. Les courbes présentent, toutes les

trois, un grand crochet endothermique correspondant à la décomposition du carbonate.

Sous vide partiel (courbe *a*), le crochet, très dissymétrique montre que la décomposition commence dès 700°C pour se terminer brusquement à 865°C.

En courant d'air (courbe *b*), la « hauteur » du crochet est beaucoup plus grande. La décomposition commence vers 800°C pour se terminer à 980°C seulement.

En courant de gaz carbonique (courbe *c*), la courbe présente deux crochets endothermiques d'amplitude très inégale : l'un (Ed 1), à 910°C, très petit, l'autre (Ed 2), à 980°C, très grand et aigu. L'atmosphère carbonique ne modifie pas sensiblement la température de Ed 2, mais retarde nettement le début de la décomposition qui ne commence qu'à 900°C environ.

3) Chalcoppyrite.

En général, les A. T. D. de sulfures sont délicates à effectuer par suite de la présence, au cours de l'analyse, d'une atmosphère oxydante sulfureuse qui attaque très rapidement les couples par diffusion à travers les parois du creuset. Dans ce cas, nous employons des creusets réalisés en acier réfractaire spécial (emploi jusqu'à 1050°C seulement) ou en alumine, matériaux très peu poreux qui permettent de travailler correctement.

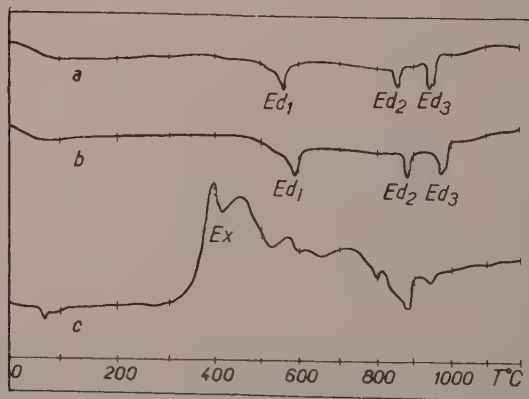


FIG. 9. — Diagrammes d'A. T. D. de chalcoppyrite : *a* : sous vide partiel ; *b* : en courant d'azote ; *c* : en courant d'air.

A titre d'exemple, nous donnons (fig. 9) trois courbes obtenues à partir d'échantillons de chalcoppyrite chauffés sous vide partiel (courbe *a*),

en courant d'azote (courbe *b*) et en courant d'air (courbe *c*).

La courbe *a* montre seulement trois crochets endothermiques Ed 1, Ed 2, Ed 3. Les diagrammes de rayons X réalisés à partir d'échantillons chauffés à diverses températures indiquent :

— après Ed 1, le réseau de la chalcopryrite CuFeS_2 n'est pas modifié ;

— après Ed 2, apparition d'un peu de pyrrhotite FeS , à côté de la chalcopryrite ;

— après Ed 3, qui est en réalité un double crochet, le réseau de la chalcopryrite est détruit et on obtient un mélange de FeS , Cu_2S et Fe_2O_3 .

La courbe *b* est analogue à la précédente, mais les crochets se situent à des températures légèrement supérieures.

La courbe *c* montre des réactions exothermiques très nombreuses qui traduisent des phénomènes complexes d'oxydation.

CONCLUSION.

Comme nous avons pu le voir sur ces quelques exemples, l'intérêt des A. T. D. en atmosphère contrôlée apparaît immédiatement. Il est possible de modifier totalement la cinétique des réactions, et, en opérant sous vide partiel, d'abaisser les températures des diverses transformations. Ceci permet d'étudier des réactions qui auraient lieu à des températures que l'on ne pourrait atteindre facilement sous pression normale.

Ces exemples nous montrent aussi que, si l'on veut que les courbes d'A. T. D. soient parfaitement reproductibles et, en particulier, si l'on veut utiliser ces courbes comme moyen de diagnose des espèces minéralogiques, il est primordial de définir avec soin les conditions de l'expérience.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 147-150.

Propagation de la chaleur dans les roches autour d'une source chaude sphérique

PAR P. LAFFITTE.
B. R. G. G. M., Paris.

Sommaire. — Étude de la propagation de la chaleur autour d'une source de chaleur de forme sphérique, enfouie dans une roche homogène ; suivie d'une critique de la transposition de certains schémas théoriques à des phénomènes géologiques.

Bien que les pétrographes aient depuis longtemps utilisé l'équation de conduction de la chaleur dans les roches, les études du comportement thermique au cours de la genèse de gisements ou de roches sont encore rares. Nous donnons ci-dessous une étude correspondant à ce qui se passe lors de l'enfouissement dans une roche homogène non perméable d'une source de chaleur, après quoi nous précisons les conditions de validité de la transposition du schéma théorique aux phénomènes géologiques.

*
* *

Avec les hypothèses usuelles (transfert de chaleur par conduction, constance des coeffi-

cients de conductivité (K) et de diffusivité (k), la température V dans une roche obéit à l'équation

$$k \times \text{laplacien } (V) = \frac{\partial V}{\partial t}.$$

Les conditions initiales et les conditions aux limites permettent de trouver les solutions particulières de cette équation aux dérivées partielles.

Schéma théorique.

Nous prendrons comme conditions :

1) conditions initiales : température constante égale à V_0 ;

2) conditions aux limites : surface d'une sphère de rayon a maintenue à la température V_1 .

L'élévation de température v à une distance r ($r > a$) du centre de la sphère est alors donnée par la formule :

$$(1) \quad v = \frac{a(V_1 - V_0)}{2} \int_{\frac{r-a}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-u^2} du$$

Le flux de chaleur sortant de la sphère est :

$$Q = 4\pi a K (V_1 - V_0) \left(1 + \frac{a}{\sqrt{\pi k t}}\right).$$

Ce schéma théorique correspond au cas de l'enfouissement d'une source de chaleur dans une cavité sphérique de rayon a si la puissance Φ de la source reste égale à Q . Examinons-en quelques conséquences.

Régime thermique.

Nous remarquerons tout d'abord que, comme pour tout problème de conduction, le régime thermique qui existe pour un modèle de dimension a au temps t_0 est égal à celui qui existe pour le modèle de dimension $2a$ au temps $4t_0$, de dimension $10a$ au temps $100t_0$, etc...

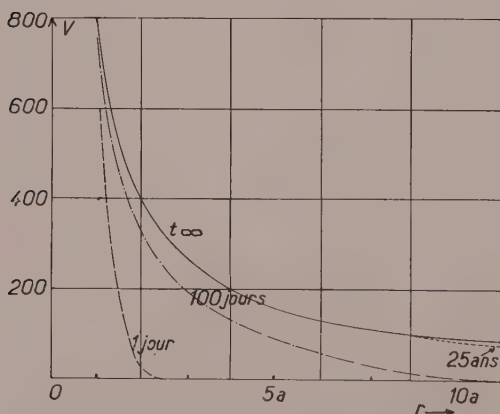


FIG. 1. — Échauffement v au sein d'une roche homogène, en fonction de la distance r à la source de chaleur, pour différentes valeurs du temps. On suppose que l'on a placé à l'instant initial, au sein de la roche à la température de 20° , une source sphérique de chaleur de rayon a , maintenue à la température de 820° .

La figure 1 donne l'échauffement v en fonction de r pour différentes valeurs du temps, en prenant comme valeurs numériques :

$$K = 0,01 \text{ cal/s}^\circ/\text{cm}$$

$$k = 0,02 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$V_1 = 820^\circ$$

$$V_0 = 20^\circ$$

$$a = 100 \text{ cm}$$

Risque d'explosion phréatique.

L'eau d'imbibition contenue dans la roche est chauffée sous pression au voisinage de la source chaude. Si la perméabilité est faible, une partie de l'énergie thermique de cette eau surchauffée peut être brutalement transformée en énergie mécanique (explosion phréatique). Le calcul de l'énergie mécanique disponible dans la détente adiabatique avec vaporisation est assez simple, si l'on se sert des résultats de J. Goguel (1953). Le calcul avec les valeurs ci-dessus, pour une porosité moyenne de 5 %, donne comme énergie moyenne répartie dans une sphère de volume égal à 2000 m^3 : $0,3 \cdot 10^8 \text{ erg/cm}^3$ pour $t = 100$ jours et $1,5 \cdot 10^8 \text{ erg/cm}^3$ pour $t = 25$ ans. Rappelons que lors de l'explosion phréatique de l'Usu San (Takishi Minakami, 1951), l'énergie avait été estimée à $1,9 \cdot 10^8 \text{ erg/cm}^3$. Il faut donc, si la roche n'est pas assez perméable, une couverture assez puissante pour limiter les risques d'explosion phréatique.

Volcan artificiel ou récupération d'énergie thermique.

Si Φ est supérieur à Q , la température s'élève. Quand elle atteint T_1 , température de fusion de la roche encaissante, elle se stabilise et l'excès de chaleur $\Phi - Q$ sert à fondre la roche ; si la cavité restait sphérique, a serait une fonction légèrement croissante du temps ; en première approximation, l'équation (1) avec $V_1 = T_1$ resterait valable. Un équilibre s'établirait dès que Q qui augmente avec a serait égal à Φ .

En fait, les conditions d'homogénéité absolue n'étant jamais rencontrées, la fusion facilitée par la présence de vapeur d'eau surchauffée (car l'absorption d'eau par le bain fondu est très exothermique) s'effectuera selon certaines directions préférentielles, avec chute de blocs dans le bain fondu. L'énergie emmagasinée et le volume de roches fondues croissant avec le temps, un volcan artificiel pourrait se manifester assez rapidement à la surface si la couverture initiale n'est pas très épaisse.

*
* *

Étude expérimentale.

Une étude expérimentale de ce phénomène est assez aisée à concevoir (dissipation d'énergie électrique dans le fond d'un forage) et nous pensons la réaliser au B. R. G. G. M. dans le cadre de mise au point de méthode de prospection thermométrique. Elle permettra notamment d'apprécier le degré de validité de l'assimilation au schéma théorique, d'avoir une mesure directe des coefficients de diffusivité et de conductivité sur une assez forte épaisseur de matériau cristallin, de déterminer l'influence de la transmission de chaleur par radiation (F. W. Preston, 1956) et, peut-être, de réaliser certaines synthèses minérales avec migration provoquée par gradient thermique du type de celles réalisées par R. Euler et E. Hellner (1958).

Le schéma, ou des schémas analogues, permettent d'étudier la récupération d'énergie radioactive sous forme de centrale thermique du type de celles qui utilisent les sources naturelles de vapeur d'eau surchauffée à Larderello (Toscane).

Remarques sur les conditions initiales.

Nous avons tiré des conséquences pratiques de résultats obtenus à partir d'un schéma théorique.

Or les conditions initiales réelles ne sont jamais rigoureusement identiques à celles du schéma théorique, car ce que nous appelons conditions initiales n'est que le résultat d'une évolution antérieure. Il faut toujours s'assurer que les conditions initiales réelles peuvent *sans invraisemblance* être effectivement voisines des conditions initiales, du schéma théorique.

Dans notre exemple, il en est bien ainsi. Nous pouvons introduire dans une cavité sphérique une source de chaleur *et, sans que les terrains avoisinants aient pratiquement le temps de s'échauffer*, amener tout ce qui est à l'intérieur de la sphère de rayon a à la température V_1 .

Dans d'autres cas il n'en est rien. Ainsi (cf. l'article récapitulatif de T. S. Lovering, 1955) divers auteurs ont étudié le régime thermique

provoqué par la cristallisation de laves ou de grands corps de magma. Les conditions initiales adoptées par ces auteurs sont : corps chaud fondu de température V_1 placé au temps $t = 0$ dans un corps froid de température V_0 . Il s'agit de la transposition à la Géologie du cas simple d'une brique chaude placée dans du sable froid. Les auteurs en déduisent notamment qu'à égalité des coefficients thermiques de la roche encaissante et du magma, l'augmentation de température à l'extérieur du magma n'atteint jamais $\frac{V_1 - V_0}{2}$. Si V_0 vaut 200° et V_1 , 800° ,

la température dans les éponges n'atteindrait donc jamais 500° .

En fait, les conditions initiales réelles ne peuvent pas être voisines de celles du schéma théorique adopté (sauf remplissage de vide préexistant). Des volumes de roches fondues de l'ordre de grandeur de ceux qui sont envisagés (parfois plusieurs kilomètres cubes), ne peuvent pas se mettre en place de façon instantanée sans échauffer les roches encaissantes; celles-ci ne seront donc plus à la température prévue par les conditions initiales théoriques.

Au cours de la mise en place, en bordure de l'injection magmatique, du magma constamment renouvelé cède de la chaleur aux roches de l'éponte, dans des conditions comparables à celles des éponges d'un filon hydrothermal parcouru par un fluide chaud (P. Laffitte, 1958). Avec les valeurs 800° pour le magma et 200° comme température initiale, au bout de 100 jours à 2 mètres de l'éponte, la température atteindra déjà 635° .

Au bout de 25 ans de mise en place, la température serait de 785° à 2 mètres et de 635° à 20 mètres, alors qu'avec la condition initiale simplifiée des auteurs (mise en place instantanée), la température ne dépasserait jamais 500° . La mise en place d'un magma important risquant de durer fort longtemps, les conclusions pratiques tirées du schéma théorique simplifié (par exemple, G. C. Kennedy, 1953) sont entièrement fausses en ce qui concerne les températures au voisinage des intrusions.

BIBLIOGRAPHIE

- EULER, R. et HELLNER, E. (1958). — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13, 220.
 GOGUEL, J. (1953). — *Ann. Min., Fr.*, X, 3.
 KENNEDY, G. C. (1953). — *Geol. Survey*, Prof. paper n° 251.
 LAFFITTE, P. (1958). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 246, 2148.
 LOVERING, T. S. (1955). — *Econ. Geol., U. S. A.*, 50^e anniv. vol., 249.
 PRESTON, F. W. (1956). — *Amer. J. Sci.*, 254, 754.
 TAKESHI MINAKAMI, TOSHIO ISHIKAWA et KENZO YAGI (1951). — *Bull. Volcanologique*, Ital., sér. II, IX, 45.

Pegmatites à allanite et molybdénite dans le granite de Ploumanac'h (Côtes-du-Nord)

PAR L. CHAURIS,

Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique, Paris.

Sommaire. — Le granite de Ploumanac'h présente près de La Clarté des accidents pegmatitiques à allanite et molybdénite. La pegmatite à allanite est caractérisée par l'abondance des minéraux mélanocrates ; elle paraît devoir être classée parmi les pegmatites de la « série hybride » ; elle correspond aux phases B et C de la classification de Fersman.

Près du hameau de *La Clarté*, à l'ouest de Perros-Guirec (Côtes-du-Nord), plusieurs carrières activement exploitées sont ouvertes vers la bordure orientale du granite rouge de Ploumanac'h (Feuille de Lannion au 1 80 000, n° 41).

Le granite est constitué d'oligoclase, de microcline avec micropertchites, de quartz, de biotite, d'apatite et de sphène. Ce granite présente des amas irréguliers où la quantité de mica noir augmente considérablement ; ces amas renfermant de l'amphibole, pléochroïque du vert-bleu au vert-brun, et des oxydes de fer, passent insensiblement au granite normal. Le granite contient aussi des enclaves surmicacées à contour net, plus ou moins ovoïdes, et atteignant jusqu'à 20 cm ; outre le mica noir dominant, ces enclaves à grain fin renferment : sphène, apatite, amphibole, oxydes de fer, plagioclase et quartz. Les rares cavités miarolitiques du granite sont tapissées de nombreux petits cristaux de chlorite. La pyrite, en cristaux de quelques millimètres, est assez fréquente sur les surfaces diaclasées du granite où apparaît aussi parfois un peu de fluorine violette.

Dans les carrières des entreprises « Madec » au nord-nord-ouest de La Clarté et « Roche-Petiot » au sud, le granite contient des *accidents pegmatitiques* se présentant en amas de direction peu définie et à limites indécises. Dépassant rarement 2-3 m dans leur plus grande dimension, ces pegmatites affectent des formes irrégulières.

I. DANS L'EXPLOITATION « MADEC », de remarquables *pegmatites* étaient observables en 1957.

A proximité de ces pegmatites, le granite était parcouru de minces *bandes aplitiques* irrégu-

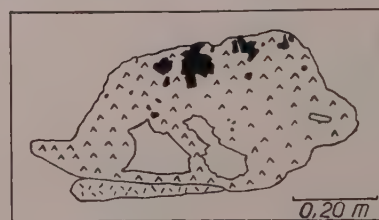


FIG. 1. — Pegmatite à allanite de la carrière « Madec ».

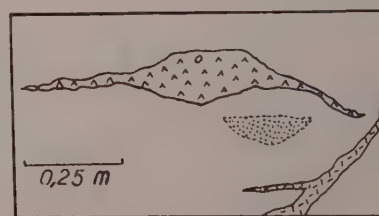
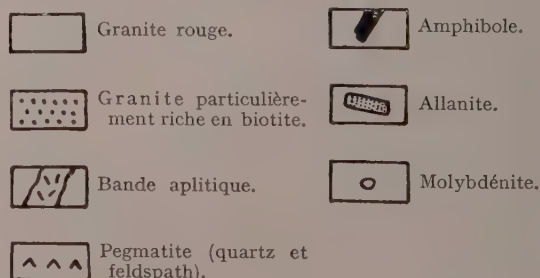


FIG. 2. — Pegmatite à molybdénite de la carrière « Madec ».



lières et discontinues ; ces aplites à microcline restaient indépendantes de la pegmatite et n'en formaient qu'accidentellement l'éponte.

L'un de ces amas pegmatitiques ne dépassant pas 80 cm (fig. 1) était constitué essentiellement de microcline rouge clair, d'oligoclase blanc rose, de quartz gris, d'amphibole noir terne, de mica noir et d'un minéral noir de poix identifié comme allanite par M. J. Geffroy. Une autre pegmatite (fig. 2), quartzo-feldspathique, située à 60 cm de la première, contenait de la molybdénite ; ce minéral paraît plus abondant dans la carrière « Roche-Petiot » (cf. ci-dessous).

L'amphibole se présente en cristaux atteignant 10 cm. Au microscope elle se montre pléochroïque, du vert tirant sur le vert-bleu au brun clair. L'angle des axes est très faible. Il s'agit d'une *hudsonite* typique (détermination M^{me} Jérémie). Ses inclusions sont abondantes : cristaux de *magnétite* dépassant 1 mm, et présentant parfois une auréole de sphène ; lames de *biotite* avec inclusions de magnétite ; grandes plages de *sphène* développées suivant les clivages de l'amphibole. Par ailleurs, de grands cristaux losangiques de sphène sont moulés par du quartz.

L'allanite se présente en masses d'un noir de poix, de dimension très variable, limitées par le feldspath ou l'amphibole ; un cristal rectangulaire atteignait 11,5 × 3 cm. Les feldspaths entourant ce cristal d'allanite montraient de remarquables fissures radiales dues à l'augmentation de volume de l'allanite devenant métamictes (fig. 3). Selon P. Ramdohr (1957), ces fissures doivent se produire souvent avec une grande « force explosive » et peuvent atteindre

de grandes longueurs ; ainsi cet auteur a observé dans le district d'Iveland, en Norvège méridionale, autour d'orthite, des « soleils de fissures » de 1 m de diamètre dans le quartz. Au cours de l'extraction du grand cristal d'allanite, celui-ci éclatait en petits fragments à cassure subconchoïdale. Au microscope, l'allanite apparaît brun à brun très clair en L. N. et montre localement une structure zonée. En L. P. elle est le plus souvent isotrope ; cependant, certaines zones, en particulier vers les bords du cristal, sont anisotropes.

Une *analyse chimique* et une *analyse spectrographique* ont été effectuées sur le grand cristal d'allanite. De plus, des analyses spectrographiques ont été faites sur différents minéraux du granite et de la pegmatite. Les résultats de ces analyses réalisées au Laboratoire de Minéralogie du C. E. A. (1) sont consignés dans les tableaux 1, 2 et 3.

TABLEAU 1.

Analyse chimique de l'allanite de La Clarté.

SiO ₂	40,45
Fe ₂ O ₃	17,81
CaO.....	11,80
Al ₂ O ₃	11,07
Ce ₂ O ₃	8,30
La ₂ O ₃	4,25
ThO ₂	1,50
Y ₂ O ₃	1,50
MgO.....	0,50
NiO.....	0,25
PbO.....	0,20
TiO ₂	0,18
MnO.....	0,15
Na ₂ O.....	0,10
Perte à 11035.....	0,60
	99,66

TABLEAU 2.

Éléments décelés en outre dans l'allanite par analyse spectrographique.

V.....	200 p.p.m.
Cr.....	100 —
B, Cu, Mo, Sn.....	50 —
Be.....	5 —
Ag.....	2 —

Remarques sur les teneurs de quelques éléments en traces.

a) *Lithium* : la faible teneur en Li des feldspaths de la pegmatite (10 à 20 p. p. m.) ou du

(1) J'adresse ici mes vifs remerciements à M. Branche et à ses collaborateurs, M^{lle} Ropert et M. Pouget qui se sont chargés de ces analyses.



FIG. 3. — Carrière « Madec ». Vue partielle de la pegmatite à allanite, dans le granite rouge. Un grand cristal d'allanite (un peu au-dessus du marteau, à droite) est limité par le feldspath affecté de fissures radiales. Les autres éléments foncés sont de l'amphibole.

TABLEAU 3.

Analyses spectrographiques.

ÉCHANTILLON ANALYSÉ	CONSTITUANTS ESSENTIELS	0,5 à 1%	0,2 à 0,5%	0,1 à 0,2%	500 à 1 000 p.p.m	200 à 500 p.p.m	100 à 200 p.p.m	50 à 100 p.p.m	20 à 50 p.p.m	10 à 20 p.p.m	< 10 p.p.m
Feldspath du granite	Si, Al, Na, K	Ca	Fe, Mg			Ti		Li, Pb			Be
Biotite des en- claves surmi- cacées	Si, Na, Fe, Mg Al, K	Ca		Ti	Li	Ni, V	Zn		Pb		Be
Molybdenite de la peg- matite	Mo	Fe	Mg, Si	Al			K, Ti			Li	Be
Amphibole de la pegmatite	Si, Fe, Mg, Al	Na, Ca	Ti	Li			Yb, Sn, Zr	La	Be		
Microcline de la pegmatite	Si, Na, Al, K			Fe			Pb			Li	
Oligoclase de la pegmatite	Si, Al, Na, K Ca	Fe					Pb	Ti, Cr	Be	Li	

granite 50 à 100 p. p. m.) contraste avec la teneur relativement élevée de la biotite des enclaves surmicacées (500 à 1 000 p. p. m.) et surtout de l'amphibole de la pegmatite (0,1 à 0,2 % de Li). Ces résultats s'accordent avec les constatations de K. Rankama et Th. G. Sahama (1955) sur la distribution du Lithium dans les minéraux des roches éruptives ; en règle générale, les minéraux clairs (feldspath) sont très pauvres en Li ; les minéraux sombres (mica, amphibole) sont beaucoup plus riches.

b) *Titane* : le titane est présent dans tous les minéraux analysés, sauf dans le microcline de la pegmatite. Il est peu abondant dans l'oligoclase de la pegmatite (50 à 100 p. p. m.) ainsi que dans la molybdénite (100 à 200 p. p. m.). Sa teneur augmente considérablement dans la biotite des enclaves surmicacées (0,1 à 0,2 %), dans l'allanite (0,18) et surtout dans l'amphibole (0,2 à 0,5 %) ; dans ce dernier minéral, le titane peut d'ailleurs s'individualiser sous forme de sphène.

c) *Plomb* : à cause de la similitude de la taille ionique des ions K^+ et Pb^{2+} , les feldspaths potassiques contenant de petites quantités de plomb peuvent être considérés, selon Rankama et Sahama, comme étant des mélanges isomorphes de composés $KAlSi_3O_8$ et $PbAl_2Si_2O_8$;

les feldspaths des pegmatites sont ainsi souvent plombifères.

2. DANS L'EXPLOITATION « ROCHE-PETIOT », les pegmatites se composent de microcline perthitisé, d'oligoclase, de quartz, de mica noir, de tourmaline et de molybdénite. La structure graphique feldspath-quartz est assez fréquente et passe à la structure « pegmatoïde » (Fersman, 1931) : les cristaux de feldspath peuvent dépasser 20 cm.

La *tourmaline* se présente parfois en courts cristaux noirs avec terminaison triangulaire ; plus souvent, elle apparaît en association avec le feldspath. Elle peut alors former de très minces filets anastomosés dans une unique plage d'orthoclase ; ces veinules de tourmaline, pléochroïque du vert clair au vert très foncé, sont d'épaisseur variable ; souvent interrompues, elles présentent cependant la même orientation optique.

La *molybdénite* est localement abondante : un fragment de la pegmatite mesurant 20 × 9 cm montre en surface une vingtaine de lamelles pouvant atteindre 1 cm. Plus rarement les lames dépassent 3-4 cm ; parfois la molybdénite se présente en cristaux hexagonaux engagés dans

le feldspath. Dans l'ensemble, sa fréquence maximum paraît se situer vers le contact granite-pegmatite. Liée le plus souvent aux amas pegmatitiques, la molybdénite existe également en lames disséminées dans le granite.

Au microscope, les lamelles allongées dans le feldspath montrent une tendance à la divergence et à la ramification vers les extrémités. Le contact entre molybdénite et feldspath est souvent très net, sans auréole séricitique. En section polie, aucun autre sulfure n'a pu être décelé en association avec la molybdénite ; il ne semble pas y avoir de scheelite.

3. LE DIAGRAMME GÉOCHIMIQUE DES PEGMATITES de La Clarté établit leur répartition en 2 types :

— Le type nord (« *Madec* »), caractérisé par l'amphibole avec magnétite, et l'allanite, correspond aux phases B et C de Fersman (1931) et au type I de la classification de cet auteur (*pegmatites cériques*). Outre l'abondance des minéraux mélanocrates, ces pegmatites sont remarquables par l'absence de zonage et de cavité. Elles présentent un caractère précoce.

— Le type sud (« *Roche-Petiot* »), caractérisé par les structures graphique et pegmatoïde, l'absence d'allanite et des grandes amphiboles, la présence de tourmaline noire et l'abondance de molybdénite, est plus récent : il correspond pour l'essentiel aux phases C et D de Fersman.

En général, l'amphibole est rare dans les pegmatites granitiques ; elle apparaît surtout liée aux *séries hybrides*, sa formation dépendant de la concentration en MgO, CaO et FeO (Fers-

man). Ce fait, ainsi que la présence de sphène, très rare dans les pegmatites de la lignée pure, et de magnétite, évoquent l'existence d'une « source » basique. Ch. Barrois (1909) a signalé que le granite de Ploumanac'h se charge localement en éléments mélanocrates « donnant naissance à une roche sombre, basique, très dure, passant au gabbro et qui paraît correspondre à une ségrégation ancienne du magma ». Pour H. H. Thomas et W. C. Smith (1932), les nombreux xénolithes plus ou moins basiques du granite de Ploumanac'h représentent à des stades divers, des témoins de l'action du granite sur une roche basique antérieure, envahie et isolée par le granite. Dans les carrières de La Clarté existent des amas micacés diffus à amphibole et des enclaves surmicacées (p. 150). Tout se passe alors comme si le granite avait conservé jusque dans la pegmatite le « souvenir » des premiers stades basiques de la formation du massif.

Conclusion.

Le caractère précoce des pegmatites de la carrière « *Madec* » ne paraît faire aucun doute : elle sont de peu postérieures à la formation du granite. Leur allanite permettra peut-être un jeu de tenter une détermination de l'âge du granite de Ploumanac'h que Ch. Barrois rattache à It « traînée moniliforme » s'étendant de l'Aber-Ildu à Jersey. Quoi qu'il en soit de ces rapprochements, il paraît intéressant de rappeler que le granite rouge de Jersey contient de la molybdénite (Lacroix, 1913) et que l'allanite en cristaux macroscopiques a été également signalée à Jersey (Gaubert, 1906).

BIBLIOGRAPHIE

- BARROIS, Ch. (1909). — Feuille géologique de Lannion au 1/80 000.
- CHAURIS, L. et GEFFROY, J. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, LXII.
- FERSMAN, A. E. (1931). — Les pegmatites, Leningrad (*Acad. d'U. R. S. S.* ; trad. franç. : Inst. géol. Louvain).
- GAUBERT, P. (1906). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 29, 55.
- LACROIX, A. (1913). — *Minéralogie de la France et de ses Colonies*, 5, 46.
- RAMDOHR, P. (1957). — Neue Beobachtungen über radioaktive Höfe und über radioaktive Sprengungen, *Dtsch. Akad. Wissensch.*, Berlin.
- RANKAMA, K. et SAHAMA, Th. G. (1955). — *Geochemistry*, Chicago.
- THOMAS, H. H. et SMITH, W. C. (1932). — *Quart. J. geol. Soc.*, London, 88, 274.

Revue des espèces minérales nouvelles

PAR C. GUILLEMIN ET F. PERMINGEAT,
B. R. G. G. M., Paris.

ABRÉVIATIONS UTILISÉES :

Chim. — Propriétés chimiques.

Crist. — Propriétés cristallographiques.

Disc. — Discussion.

Gis. — Gisements

Étym. — Étymologie.

Obs. — Observations.

Opt. — Propriétés optiques.

Phys. — Propriétés physiques.

BRUYERITE

G. TACNET. — La « Bruyerite ». — *Fédération franç. Soc. Sci. Nat.*, 1956, n° 5, 121-127.

Il s'agit d'un calcaire impur ayant « une forme et aspect très curieux » et non d'un minéral. Cette description a été faite par un naturaliste pour qui « Géologie et Botanique sont des sœurs... dont les baisers sont fréquents ».

GUSTERITE (« Kösterit »)

Z. V. ORLOVA dans le : Recueil des analyses chimiques de minerais et minéraux de gisements de substances utiles du N.-E. de l'U. R. S. S. — *Trav. Inst. Rech. Magadan*, 1956, 2, 76.

D'après E. BOHNSTEDT-KUPLETSKAÏA. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, 76.

Pas de description, seule l'analyse chimique a été publiée :

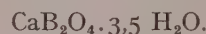
Cu	30,56
Ag	0,005
Zn	11,16
Mn.	0,09
Fe	1,68
Sn	25,25
Sb	0,90
S	28,40
Se.....	0,01
	98,05

Se trouve dans des filonnets de quartz à sulfures du gîte de Köster dans la région de Yano-Aditschansk.

Disc. — Nom pour le moins prématuré et créant une confusion avec la custérite.

FROLOVITE

E. S. PETROVA. — Le nouveau borate hydraté de calcium : Frolovite. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1957, 86, n° 5, 622-625.



Phys. — En minces filonnets et en masses remplaçant la calciborite. Blanc avec reflets gris. Éclat mat. Translucide en esquilles. Fragile. Luminescence violette avec la lumière cathodique alors que la calciborite devient verte. $D = 3,5$. $d = 2,14$.

Opt. — Incolore en lame mince. Pas de clivage. Extinction roulante. Biaxe $+2V = 75^\circ$. $n_p = 1,572$, $n_g = 1,586 \pm 0,003$. Biréfringence $= 0,014$.

Chim. — Insoluble dans l'eau. Facilement soluble dans les acides à chaud.

Analyse par T. A. ZVEREVA :

SiO ₂	0,57
B ₂ O ₃	34,20
Fe ₂ O ₃	0,10
MgO	0,72
CaO	28,70
H ₂ O ⁺	32,96
SO ₃	1,78
	99,03

La courbe d'analyse thermique différentielle montre un net effet endothermique à 190° dû au départ de l'eau de recristallisation. Le minéral fond à plus de 950°.

Les principales raies du diagramme de Debye-Scherrer sont : 6,084 (10) ; 3,858 (9) ; 3,471 (8) ;

2,357 (8); 2,522 (7); 2,330 (7); 2,654 (6); 2,036 (6).

Gis. — Découvert dans les calcaires dévoniens du gîte métasomatique de cuivre de Novo-Frolov (région de Tourinsk) avec calciborite, calcite, grenat, magnétite et autres minéraux. Se forme par altération de la calciborite qui remplace la calcite par métasomatose.

Étym. — D'après le nom du gisement.

Rem. — M. FLEISCHER signale dans *Amer. Mineral.*, 1958, 43, 386, que la frolovite correspond au β $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ synthétique de J. H. VAN T' HOFF.

GEWLEKHITE (« Gülechit »)

T. M. KHALIFA-ZADÉ. — D'une nouvelle variété d'hydromica des argillites du S.-E. du Caucase. — *C. R. Acad. Sci. Azerbaïdjan, U. R. S. S.*, 1957, 13, n° 6, 647-653.

D'après E. BOHNSTEDT-KUPLETSKAÏA. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, 83.

Hydromica. Écailles observées dans fractions $< 0,001$ mm. Allongement positif. $n'_g = 1,552$, $n'_p = 1,543$. Les raies les plus intenses du diagramme de Debye-Scherrer sont : 1,699 (9), 4,32-3,59; 2,50 (8); 4,93; 1,52 (7).

Chim. — Analyse :

SiO_2	31,14
Al_2O_3	14,50
Fe_2O_3	29,88
FeO	3,52
MgO	4,00
K_2O	3,71
Na_2O	0,15
H_2O^+	8,07
H_2O^-	3,31
	98,28

La courbe d'analyse thermique montre des crochets endothermiques à 130,390 et 560°. Sans réaction avec la benzidine. La suspension devient bleue avec le = bleu de méthylène. Coloré en jaune avec reflets marron par la chrysoidine.

Étym. — Nom d'après le lieu d'origine : village de Gewlekh.

Disc. — Description insuffisante.

HAGGITE

H. T. EVANS jr. et M. E. MROSE. — The crystal structures of three new vanadium oxide minerals. — *Acta Cryst.*, 1958, 11, 56-58.



Crist. — Monoclinique $C2/m$. $a = 12,17 \pm 0,05$, $b = 2,99 \pm 0,01$, $c = 4,83 \pm 0,02$ Å. $\beta = 98^\circ 15' \pm 5'$. La composition a été établie par étude structurale. Certains cristaux donnent un diagramme double correspondant à deux phases en fines intercroissances parallèles : l'une est la doloresite, l'autre la haggite.

Opt. — Noir.

Gis. — Dans une carotte de sondage dans les grès minéralisés en uranium et vanadium, à Carlile (Wyoming).

Étym. — Dédiée à GUNNAR HÄGGE de l'Université d'Upsala.

Disc. — Description insuffisante.

SBORGITE

C. CIPRIANI. — Un nuovo minerale fra i prodotti boriferi di Larderello. — *Atti Acad. Naz. Lincei Rend. Cl. Sci. fis. Mat. nat.*, 1957, 22, 519-525.



Crist. — Triclinique. Le minéral a été identifié par la présence dans le diagramme de poudre d'un mélange contenant borax et thénardite, des raies du produit artificiel.

Phys. — Grains très fins. $d = 1,713$ (produit synthétique).

Opt. — Blanc. Biaxe positif. $2V = 35^\circ$ (synthétique). $n_p = 1,431$, $n_m = 1,438$, $n_g = 1,509(?)$.

Chim. — L'analyse d'un échantillon mixte montre l'existence d'un borate de sodium, plus riche en bore que le borax, qui ne peut être que le pentaborate, stable entre 20 et 100° environ.

Gis. — Dans des incrustations formées par le grand soffione n° 1 de Larderello (Toscane) qui a débité pendant un an (1930-31) avec une pression atteignant 5 kg/cm² et une température de 180-200°. Ces incrustations, blanches, jaunes ou brun violacé sont des mélanges intimes de sborgite, thénardite, borax, halite, etc... La sborgite n'a pu être isolée complètement.

Étym. — Dédiée à UMBERTO SBORGI (1883-1955), professeur de Chimie, qui étudia les soffioni.

SMIRNOVSKITE

I. F. GRIGORIEV et E. I. DOLOMANOVA. — Smirnovskite, nouveau minéral du groupe des fluoro-silico-phosphates de thorium hydratés. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1957, 86, 607-621.



Phys. — Rare en cristaux : prismes allongés avec pyramide terminale, en lames minces, se présente en cristaux de section carrée, rectangulaire ou plus rarement rhombique. Les cristaux peuvent atteindre plus d'un centimètre. Couleur variable, brun foncé à brun rouge, brun orange à brun jaune, parfois blanche, incolore. Éclat gras, cassure conchoïdale. $D = 4,5$. $d = 4,68$ (minéral brun).

Opt. — Surtout isotrope avec $n = 1,702$ à $1,718$ (brun à rougeâtre), $1,685$ (incolore). Le minéral rouge brun est anisotrope : uniaxe positif, extinction droite par rapport au prisme. Pas de clivage. La biréfringence peut atteindre $0,015$. Probablement quadratique avec $1,678$ et $1,682$ comme indices.

Chim. — 1 et 3 : analyses par T. L. POKROVSKAYA sur minéral brun.

2 : analyse par L. B. TUMILOVICH sur échantillon de coloration non homogène.

4 : analyse par A. Y. SHESKOLSKAYA sur minéral brun pâle.

	1	2	3	4
ThO ₂	51,20	59,0	»	53,11
T. R	7,90	0,84	»	2,22
CaO	3,90	4,10	1,82	2,70
MgO	0,22	0,21	0,40	0
Na ₂ O } . . .	1,00	»	»	»
K ₂ O } . . .	»	»	»	»
Fe ₂ O ₃	1,05	2,80	8,00	0,70
Al ₂ O ₃	0,79	2,87	»	»
SiO ₂	6,54	9,75	10,00	3,96
P ₂ O ₅	17,80	9,01	»	17,02
F	5,02	3,58	»	»
H ₂ O ⁺	6,87	9,25	»	»
U ₃ O ₈	0,10	»	»	»
	102,39	101,41		
— (O = 2 F)	2,09	1,41		
	100,30	100,00		

Ceci conduit à une formule (Th, Ca, Ce) (P, Si, Al) (OH) (O, OF, H)₄, le rapport P/Si étant de 66/29 pour l'analyse n° 1 et de 37/47 pour l'analyse n° 2. Le thorium peut être remplacé par : Ce, La, etc. Pendant l'altération, le fluor diminue et le minéral s'hydrate. C'est un minéral métamicté, l'analyse thermique différentielle met en évidence un effet endothermique de 100 à 280° et un effet exothermique entre 600 et 700° correspondant à la recristallisation du minéral.

Après chauffage à 800°, le matériel donne un diagramme de poudre identique à celui de la thorianite avec $a_0 = 5,56$ Å.

La comparaison avec l'auerlite montre que la

smirnovskite contient plus de P, T. R. et F, et moins de Th.

Gis. — Avec les minéraux hypogènes des filons stannifères du gisement d'Etykinsk, en Transbaïkalie orientale, en deux générations bien distinctes, cristallise fréquemment dans les salbandes ou à proximité avec topaze et quartz, étroitement associée à la cassitérite.

Étym. — En l'honneur de S. S. SMIRNOV.

Disc. — Nom superflu donné à ce qui paraît être une variété de thorite ou thorogummite. Ne pas confondre avec smirnovite, minéral qui semble aussi mal défini.

SODIUM URANOSPINITE

E. V. KOPCHENOVA et K. V. SKVORTSOVA. — Sodium uranospinite. — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1957, 114, n° 3, 634-636.

(Na, Ca)O.(UO₂)₂. [(As, P)₂O₄]₂. 5 H₂O.

Crist. — Quadratique. $a = 7,12$, $c = 8,61$ Å. Les raies principales du diagramme de Debye-Scherrer sont : 8,48 (10) ; 3,68 (10) ; 3,292 (9) ; 1,837 (9) ; 1,987 (8) ; 1,634 (8).

Phys. — Fines pellicules ou agrégats cristallins formés par des cristaux allongés, tabulaires, atteignant 1,5 à 2 cm. Parfois trouvé en cristaux tabulaires carrés qui sont des pseudomorphoses incomplètes de métazeunerite. En agrégats fibro-radiés. Clivage (001) parfait, (010) et (100) nets. Jaune vert à jaune citron, jaune paille. Éclat vitreux, nacré sur le clivage. $D = 2,5$, $d = 3,846$. Fluorescent en jaune vert brillant.

Opt. — Biaxe négatif avec 2 V très faible. Faiblement pléochroïque.

$n_p = 1,585$

$n_g = 1,612$

Chim. — Facilement soluble dans les acides dilués.

Analyse :

UO ₃	58,29
P ₂ O ₅	1,65
As ₂ O ₅	20,84
SiO ₂	2,39
Al ₂ O ₃	0,91
Fe ₂ O ₃	0,57
CaO	1,87
MgO	traces
Na ₂ O	3,91
K ₂ O	0
H ₂ O ⁺	3,49
H ₂ O ⁻	6,00
	99,92

d'où la formule $(0,6 \text{ Na}_2\text{O} + 0,3 \text{ CaO})$
 $(0,9 \text{ As}_2\text{O}_5 + 0,1 \text{ P}_2\text{O}_5) \cdot 2 \text{ UO}_3 \cdot 5,2 \text{ H}_2\text{O}$.

Une analyse spectrale montre des traces de Pb, Zn, Mo, Cu, Zr, Mn. La courbe d'analyse thermique différentielle montre un départ d'eau à 200°.

Gis. — Trouvée dans la zone d'oxydation de gîtes de sulfures et de pechbende situés dans des porphyres felsitiques et leurs tufs du Dévonien

calcaire. L'altération du mispickel provoque la formation de solutions avec AsO_4^{3-} ce qui provoque l'apparition de différents arséniates : sodium uranospinite, scorodite, mansfieldite, métazeunerite, trögerite, arséniosidélite, etc... Il existe des pseudomorphoses des minéraux secondaires d'uranium en arséniosidélite et en uranotile.

Nouveaux minéraux uranifères d'U. R. S. S.

Deux manuels parus récemment en U. R. S. S. décrivent des espèces uranifères considérées comme nouvelles :

R. V. GETSEVA et K. T. SABELIEVA. — Manuel pour la détermination des minéraux d'uranium. *Gosgeoltekhizdat*, 1956.

M. V. SOBOLEVA et I. A. POUDOVKINA. — Recueil des minéraux d'uranium. — *Gosgeoltekhizdat*, 1957.

Les renseignements que nous donnons ici sont empruntés à E. M. BOHNSTEDT-KUPLETSKAÏA. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, 76-84.

Les renvois aux manuels sont signalés par les initiales *G. et S.* pour le premier et *S. et P.* pour le second.

IRIGINITE

G. et S., p. 197. — *S. et P.*, p. 248-250.



Pellicules très compactes à grain fin, formées d'aiguilles très fines, probablement monoclinique pseudohexagonal. Jaune, éclat mat. $D = 4,5$, $d = 3,84$. $n_g = 1,93$, $n_p = 1,82$.

Les raies les plus intenses du diagramme de Debye-Scherrer sont : 3,222 (10); 1,129 (8); 2,625; 2,142; 1,836; 1,249; 1,206; 1,188; 1,165 (6).

Composition d'après V. A. ISKIOUL :

CaO.....	0,46
UO ₃	41,91
UO ₂	0
MoO ₃	38,62
Perte au feu.....	9,70
Insoluble (probable- ment albite)	9,04
	99,73

Observée dans des roches albitisées, à grain

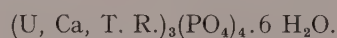
fin, mylonitisées, associée à de l'albite et à d'autres molybdates d'uranium non déterminés avec brannerite, opale et moluranite.

Découvert et étudié par G. J. EPSTEIN en 1951.

Disc. — Localité non donnée. Il s'agit probablement de la « priguinite » signalée par CHERVET et BRANCHE. — *Sciences de la Terre, Ann. École Nat. Sup. Géol. appl. et Prospection minière Univ. Nancy*, 1955, 3, nos 12-188.

LERMONTOVITE

G. et S., p. 199. — *S. et P.*, p. 181.



Phys. — Masses sphériques ou globulaires à structure radiée ; agrégats terreux ou touffes de fins cristaux aciculaires. Jaune vert. Éclat mat à soyeux. Fragile. $D = 4,5$.

Opt. — Vert d'herbe. Pléochroïque dans les teintes vert brunâtre. Extinction droite. Les indices de réfraction diffèrent d'une place à l'autre sur un même spécimen. $n_p = 1,562$ à 1,574 ; $n_g = 1,702$ à 1,726. Non luminescent.

Chim. — Analysé en mélange avec du sulfate de molybdène par A. J. CHESKOLSKY :

P ₂ O ₅	20,40
UO ₃	14,53
UO ₂	36,53
CaO.....	1,00
R ₂ O ₃	1,67
SiO ₂	2,38
F.....	0
	85,03 (<i>sic</i>)

Il est probable que tout l'uranium était tétravalent et qu'une partie a été oxydée au cours de l'analyse.

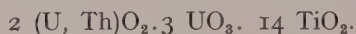
Gis. — Observé étroitement associé avec du sulfate de molybdène, dans les fissures et les cavités de marcasite.

Étym. — Découvert et étudié par V. G. MELKOV en 1948. Dédicée à l'écrivain M. J. LERMONTOV.

Disc. — Description insuffisante.

LODOCHNIKITE

G. et S., p. 131-132. — *S. et P.*, p. 347-349.



Minces filonnets. Métamicté. Après chauffage à 900°, le diagramme de Debye-Scherrer est très voisin de celui fourni par la brannerite, les raies les plus intenses sont : 2,017 ; 1,979 ; 1,650 (7) ; 2,419 (6) ; 3,079-1,749 (5). Noire, poussière noire avec reflets brun marron. Opaque, translucide en très minces écailles. Éclat résineux. Cassure conchoïdale. $D = 5,6$. $d = 5,88$.

Isotrope. $n = 2,16$.

Analyse par A. P. BOTCHAROVA :

MgO	0,68
PbO	0,13
Al ₂ O ₃	0,12
Fe ₂ O ₃	0,25
UO ₂	16,45
UO ₃	35,41
ThO ₂	3,96
TiO ₂	42,05
SiO ₂	0,21
(Nb, Ta) ₂ O ₅	0,14
H ₂ O	0,04
CO ₂	0,12
Perte au feu	0,55

100,11

Se trouve dans des filonnets de pegmatites néphéliniques à microcline, avec sidérite, hémattite et barytine.

Étym. — Étudiée par J. D. GOTMAN en 1948, dédiée au pétrographe V. N. LODOCHNIKOV.

Rem. — S. et P. remarquent qu'il pourrait s'agir d'une variété de brannerite riche en uranium. Ne pas confondre avec la lodochnikovite (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1955, 78, 219).

Disc. — Nom inutile.

MOLURANITE

G. et S., p. 196. — *S. et P.*, p. 249.



Trouvé en croûtes atteignant 2 mm d'épaisseur. Amorphe aux rayons X. Noir. Éclat de poix. Fragile. $D = 3,4$, opaque ou marron en lames minces. Pouvoir réflecteur un peu inférieur à celui de la pechblende. Isotrope : $n = 1,97-1,98$.

Chim. — S. et P. citent une analyse par V. A. ISKIOUL (1951) :

MoO ₃	37,5
U ₃ O ₈	42,32
SiO ₂	4,56
H ₂ O	15,4
	99,78

Analyse donnée par G. et S. :

MoO ₃	38,50
UO ₃	42,32
SiO ₂	4,56
Perte au feu	14,03
	99,41

Chauffé à 500° devient jaune et se transforme en iriginite.

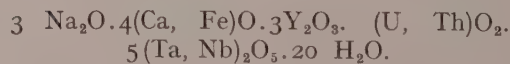
Gis. — Observé dans les fissures des albites avec molybdénite, chalcoppyrite et galène. Associée avec brannerite et molybdates jaunes d'uranium.

Étym. — Découvert par G. J. EPSTEIN en 1952. Nommé d'après la composition.

Disc. — Description insuffisante.

OBRUCHEVITE

G. et S., p. 140.



Cubique. Métamicté, après chauffage donne un diagramme de minéral du groupe du pyrochlore. Marron clair. Éclat gras. Cassure conchoïdale. $d = 3,96-4,80$. Isotrope.

Une analyse est donnée comportant de nombreuses erreurs.

Gis. — Associée à de l'orthite, du grenat et des tantalo-niobates dans des pegmatites granitiques.

Étym. — Découvert par E. I. NEFEDOV. Considéré par A. A. BEOUS comme un minéral nouveau du groupe du pyrochlore et dédié à V. A. OBRUCHOV.

Disc. — Nom inutile.

ORLITE

G. et S., p. 239. — S. et P., p. 129-130.



Cristaux aciculaires, formant des agrégats radiés. Symétrie non déterminée. Les principales raies du diagramme de Debye-Scherrer sont : 3,226 (10) ; 1,678 (7) ; 6,356 ; 1,967 ; 1,849 (5) ; 3,555 ; 2,897 ; 1,733 ; 1,461 ; 1,302 (4). Jaune crème clair. Éclat résineux. Fragile. $d = 5,307$.

Faiblement pléochroïque. Extinction droite. Signe d'allongement négatif. $n_m = 1,788$, $n_g = 1,793$ (?).

Microanalyse par L. A. KOUZNETSOVA :

CaO.....	0,76
MgO.....	0,84
BeO.....	0,22
PbO.....	32,45
Al ₂ O ₃	2,54
Fe ₂ O ₃	0,80
UO ₃	43,57
SiO ₂	12,08
P ₂ O ₅	0,65
As ₂ O ₅	0,25
H ₂ O+.....	5,22
Ins.	1,44
	100,82

Par chauffage à 110°, départ de 2,97 % d'eau, à 200°, 1,11 %, à 300°, 0,85 % et à 1000°, 0,29 %.

Trouvé en étroite association avec l'uranotile dans les horizons moyens de zones d'oxydation de gîtes d'uranium. Accompagné de kasolite.

Étym. — Étudié et décrit en 1952 par V. G. MELKOV, nommé d'après le lieu d'origine.

Disc. — La plupart des propriétés correspondent à celles de la kasolite et en particulier le diagramme de poudre. Étude insuffisante.

PRZHEWALSKITE

G. et S., p. 213. — S. et P., p. 203-205.



Phys. — Orthorhombique. Agrégats écailloux semblables au mica ou fins cristaux tabulaires. Clivage (001) parfait. Jaune vif à reflet un peu verdâtre. Éclat vitreux vif.

Opt. — Biaxe négatif. Extinction droite. Signe d'allongement négatif. Pléochroïsme net :

$n_x = 1,739$ (incolore), $n_m = 1,749$ (jaune clair), $n_g = 1,752$ (jaune profond). 2 V moyen.

Chim. — Analyse d'un spécimen contenant des traces de métahalloysite par A. J. CHESKOLSKAIA :

P ₂ O ₅	11,47
UO ₃	46,55
PbO.....	21,06
H ₂ O.....	6,69
Al ₂ O ₃	3,48
SiO ₂	4,10
	93,35

Après déduction de la métahalloysite, on trouve la formule : $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$. Le minéral a été obtenu par synthèse à pH 4,2.

Les principales raies du diagramme de Debye-Scherrer sont : 3,610 (10) ; 9,080 (9) ; 1,619 ; 1,530 (6) ; 9,490 ; 2,629 ; 1,960 ; 1,349 ; 1,148 ; 1,138 (5).

Gis. — Minéral rare, rencontré dans la partie supérieure de zones oxydées avec métahalloysite, chalcilite, autunite, dumontite, renardite, uranotile, kaolinite et hydroxydes de manganèse.

Étym. — Découvert en 1946 par V. G. KROUGLOVA. Dédié à un chercheur de l'Asie centrale : N. M. PRZHEWALSKY.

SMIRNOVITE — « THORUTITE »

V. G. MELKOV et L. T. PUKHALSKY. — Recherches des gisements d'uranium. — *Gosgeol-tekhizdat*, 1957, 35-36.



Métamicté. Noir, poussière brun foncé. $D = 5-6$, $d = 5,82$. Se présente en cristaux de 1 à 2 cm et en agrégats dans des druses.

Analyse :

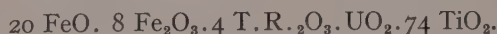
UO ₂	1,43
UO ₃	0,14
ThO ₂	54,1
T. R.	traces
Fe ₂ O ₃	traces
TiO ₂	36,1

Étym. — Dédié à S. S. SMIRNOV (ne pas confondre avec smirnovskite). Aussi nommé thorutite d'après sa composition.

Disc. — Description incomplète.

UFERTITE

G. et P., p. 132. — S. et P., p. 350-351.



Phys. — Cristaux allongés ou excroissances

ovoïdes. Amorphe aux rayons X. Métamicté. Noir à reflets bruns. Éclat de poix. Cassure conchoïdale. $D = 6-7$, $d = 4,33$. Transparent en esquilles.

Après chauffage à 700° , les raies principales du diagramme de Debye-Scherrer sont : 1,452 (10) ; 1,616 (9) ; 2,892 (7) ; 2,772 ; 1,821 (6).

Opt. — $n = 2,11$. Blanc grisâtre en lumière réfléchie. Pouvoir réflecteur 19-21 %. Isotrope.

Chim. — Analyse de P. N. DOROFEEVA :

PbO.	0,20
FeO.	14,0
Fe ₂ O ₃	11,00
Cr ₂ O ₃	1,2
Al ₂ O ₃	0,2
T.R.	11,58
SiO ₂	1,2
TiO ₂	59,12
ThO ₂	0,16
UO ₂	2,61
V ₂ O ₅	0,37
	101,64

(SiO₂, Cr₂O₃ et Al₂O₃ viennent d'impuretés ; les terres rares sont surtout cériques.)

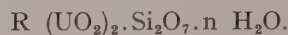
Gis. — Trouvé avec magnétite, hématite, chalcoppyrite dans des filons d'albite traversant des gneiss à biotite et des schistes.

Étym. — Découvert et étudié en 1950 par P. V. VEINERMAN et N. P. BALACHOV. Nommé d'après sa composition U.Fe.Ti.

Disc. — Assez proche de la davidite.

USIHYTE

V. G. MELKOV et L. T. POUKHALSKY. — Recherches des gisements d'uranium. — *Gosgeoltekhizdat*, 1957, 67.



Structure radiée. Jaune. Éclat vitreux. Transparent.

Disc. — Une telle « description » ne permet pas de donner un nom nouveau à la littérature minéralogique déjà surchargée.

Espèces discréditées

« BREISLAKITE » = PAIGEITE

M. FEDERICO. — Sulla Breislakite. — *Period. Mineral.*, Ital., 1957, 26, n° 1, 191-214.

L'étude minéralogique complète de la breislakite montre qu'il s'agit d'un terme ferrifère altéré de la série ludwigite-paigeite.

« CHLOROSPINELLE » = VARIÉTÉ DE SPINELLE

N. G. SUMIN. — Le chlorospinelle, un spinelle magnésio-zincifère. — *Trav. Mus. Miner. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1955, 7, 161-165.

Les échantillons de « chlorospinelle » provenant de la localité type et de tout l'Oural méridional se révèlent, après étude minéralogique complète, être un spinelle zincifère : (Mg, Zn)O.Al₂O₃.

« ARSÉNOLAMPRITE » = MÉLANGE ARSENIC NATIF ET ARSÉNOLITE

K. PADERA ET E. FISERA. — La 2^e modification de l'arsenic (arsénolamprite) existe-t-elle ? — *Miner. Sbornik Soc. Geol., Lvov*, 1956, n° 10, 160-167.

L'arsénolamprite de Copiapo est en réalité un mélange d'arsenic et d'arsénolite.

Nouvelles données

Nouvelles définitions

ALABANDITE FERRIFÈRE

P. RAMDOHR. — Eisenalabandin, ein merkwürdiger natürlicher Hochtemperaturmischkristall. — *Neues Jahrb. Mineral., Ab. (Festband Hans Schneiderhöhn)*, 1957, 91, 89-93.

Alabandine avec $a = 5,15 \text{ \AA}$, dans laquelle Fe est presque aussi abondant que Mn.

Disc. — Il est donné à ce minéral un nouveau nom « Eisenalabandin » que M. FLEISCHER a traduit « Iron-Alabandite »; comme il s'agit en réalité d'une variété et non d'une nouvelle espèce, il nous paraît préférable de ne pas introduire un troisième nouveau nom en traduction française.

ANTHOINITE

E. NIGGLI et E. JÄGER. — Untersuchungen an Anthoinit. — *Neues Jahrb. Mineral., Ab.*, 1957, 91, 35-40.

La validité de l'espèce est confirmée. Les principales raies du diagramme de Debye-Scherrer sont : 4,195 ; 3,070 ; 3,052 (F) ; 5,66 ; 3,979 ; 1,936 ; 1,862 (m).

TELLUROBISMUTITE ANTIMONIFÈRE

I. G. MAGAKIAN. — La stibio-tellurobismutite du gisement aurifère de Zodsk (région de Bassarguetsharsk, Arménie). — *C. R. Acad. Sci. Arménie*, 1956, 23, n° 5, p. 215-219.

I. G. MAGAKIAN. — La tellurobismutite antimonée du gisement aurifère de Zodsk (région de Bassarguetsharsk, Arménie). — *Zapiski. Vses. Mineral. Ob.*, 1957, 86, 343-346.

D'après E. BOHNSTEDT-KUPLITSKAÏA. — *Zapiski. Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, 76.

Variété de tellurobismutite contenant de l'antimoine. Fines plaquettes, flexibles, non élastiques, atteignant 1 cm^2 . $a = 4,32$, $c = 30,00 \text{ \AA}$.

Blanc d'étain, éclat métallique vif. En lumière réfléchie : blanc à reflets crème. Pouvoir réflecteur 60 %. Faible biréflectence. Anisotrope.

Chim. — Analyse par M. M. STOUKALOVA :

Bi.	46,9	S.	0,45
Sb.	2,7	Ins.	1,55
Te.	47,5		99,10

Gis. — Observée avec or natif dans du quartz.

Étym. — Nommée zodite en 1956 d'après le lieu d'origine, mais décrite en 1957 comme une tellurobismutite antimonée, et aussi nommée stibio-tellurobismutite.

UMOHOITE

G. P. BROPHY et P. F. KERR. — Hydrous uranium molybdate in Marysvale ore. — *Annual report for June 30, 1952 to April 1, 1953, U. S. Atomic Energy Comm. RME-3046*, 26-44.

R. G. COLEMAN et D. E. APPLEMAN. — Umochoite from the Lucky Mac Mine, Wyoming. — *Amer. Mineral.*, 1957, 42, 657-660.



Monoclinique $P2_1$ ou $P2_1/m$. $a = 14,30$, $b = 7,50$, $c = 6,38 \text{ \AA}$. $\beta = 99^\circ 5'$. $Z = 4$.

Spectre de poudre modifié par broyage, mais avec un hachage très fin, on obtient : 7,31 à 6,96 (100) ; 3,22 (50) ; 14,10 (25) ; 4,74 (18) ; 3,03 (18) ; 2,85 à 2,83 (18) ; 2,04 (18).

$d = 4,55-6$ (mes.), 4,93 (calc.).

Biaxe négatif. $2V = 65 \pm 1^\circ$. Pléochroïque. n_p (calc.) = 1,66 (bleu foncé); $n_m = 1,831$ (bleu clair); $n_g = 1,915$ (vert olive).

ZEOPHYLLITE

R. H. CHALMERS, L. S. DENT et H. F. W. TAYLOR. — Zeophyllite. — *Mineral. Mag., G. B.*, 1958, 31, 726-735.



Peut être considérée comme monoclinique avec $a = 16,2$, $b = 9,34$, $c = 13,2 \text{ \AA}$. $\beta = 113^\circ$. $Z = 6$. Principales raies du diagramme de Debye-Scherrer : 12,03 (FFF) ; 3,03 (FF) ; 6,09 (F) ; 2,946 (F.).

Les publications soviétiques ont été résumées sur traduction de W. SAKOWITSCH.

COURTE NOTE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 162.

La berthiérîte du gisement aurifère du Châtelet (Creuse)

PAR J. GEFFROY,

Laboratoire de Minéralogie du C.E.A., Fontenay-aux-Roses.

La présence de minéraux antimonieux dans les filons aurifères du Châtelet (Creuse) est connue depuis longtemps : la présence de stibine est rapportée par L. Michel depuis 1922. Plus récemment, G. Aubert (1956) a précisé la place de cette stibine dans la succession : elle succède, sans cataclase, à la pyrite, au mispickel et à la loel ingite qui constituent les porteurs d'or. Mais, postérieure à tous ces minéraux, ainsi qu'à la plus grande partie du quartz, elle est liée à un dépôt tardif de carbonates (dolomie et calcite) correspondant souvent à des géodes. Nous avons déjà remarqué avec M. Aubert, que les sections étudiées ne correspondaient pas à de la stibine pure, mais à des associations intimes de stibine (dominante) et de berthiérîte : le pléochroïsme caractéristique de ce minéral (gris clair à rose-brun) ne se manifeste bien en effet qu'après un vieillissement de plusieurs mois des sections polies.

C'est dans la zone nord du filon *Marthe* que les minéraux antimonieux ont été rencontrés avec le maximum d'abondance. J'ai eu à ma disposition de beaux échantillons de cette zone, correspondant aux travaux de 1933 (niveau 204). Ce sont des brèches de granite altéré dans du quartz blanc, implanté en peigne ou en cocarde, sans mispickel. Dans certains cas, des veines massives de stibine lamellaire, parcourent le quartz. Leur largeur atteint plusieurs centimètres. Dans d'autres, le quartz supporte des cristaux de calcite et de la stibine radiée. Dans d'autres enfin, les géodes quartzzeuses sont comblées par des masses feuutrées de plusieurs centimètres de berthiérîte, en cristaux libres atteignant 1 cm de longueur sur

0,2 mm de largeur. La ternissure bronzée, bleue ou mordorée de ces cristaux permet de les reconnaître facilement. Les essais microchimiques montrent la présence de fer en abondance ; le diagramme de rayons X confirme le diagnostic.



FIG. 1. — Berthiérîte du Châtelet (filon *Marthe*). Photographie à la loupe. Grossissement de 20 environ.

La berthiérîte est très commune en France : rares sont les filons de stibine où l'examen de sections suffisamment « vieilles » ne permet pas de la rencontrer. Elle est surtout abondante quand le mispickel est présent. Mais il s'agit toujours de masses fibreuses, ou de mélanges intimes avec la stibine. Seul à présent à ma connaissance, le gîte du Châtelet renferme la berthiérîte en cristaux libres.

BIBLIOGRAPHIE

AUBERT, G. (1956). — La mine d'or du Châtelet, Colloque sur la géologie et la minéralogie du Massif central français, G. de Bussac, Clermont-Ferrand.

MICHEL, L. (1922). — Études et notes de géologie appliquée, Béranger, Paris.

BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1958). LXXXI, 163-9.

La structure atomique et la résistance des métaux, par N. F. MOTT ; éditeur : Dunod, Paris, 1958, 1 vol., 91 pages, 21 figures, 115 × 175, prix : broché sous couverture illustrée, 750 fr.

Cet exposé, qui s'adresse à un public non scientifique, fait le point des recherches récentes sur la résistance mécanique et la ductilité caractéristique des métaux. Il montre comment l'étude de la résistance des solides implique celle des défauts cristallins. L'art de fabriquer un matériau solide ne consiste pas en effet, à en supprimer les défauts, mais plutôt à rendre ceux-ci inoffensifs.

Les défauts les plus importants pour l'interprétation des propriétés mécaniques, sont les dislocations. Les impuretés freinent le déplacement de ces dislocations et provoquent la dureté d'une substance. Ce sont ces mêmes dislocations qui intéressent les cristallographes dans le phénomène de croissance des cristaux.

Avec beaucoup d'esprit et d'à-propos, le Professeur N. F. Mott, montre qu'en choisissant une propriété bien connue de la matière et en expliquant comment cette propriété se présente aux yeux du physicien, on peut intéresser un très large public.

H. CURIEN.

* * *

Geometrische und Physikalische Kristallographie, par F. RAAZ et H. TERTSCH, éditeur : Springer-Verlag, Vienne, 1958, 3^e édition, 1 vol. 365 pages, 384 figures, 165 × 235.

Ce livre, fort bien présenté, est surtout une étude très complète des propriétés macroscopiques des cristaux.

Deux chapitres très distincts, rédigés séparément par les auteurs : le premier traite de la morphologie du cristal et de l'utilisation des rayons X pour l'étude de la structure atomique, le deuxième décrit les propriétés physiques des cristaux.

La cristallographie géométrique est exposée avec clarté et illustrée de nombreux exemples : l'auteur donne très souvent la figure représentant le cristal, accompagnée de sa projection stéréographique. Les principales méthodes d'étude des cristaux au moyen des rayons X sont exposées brièvement,

mais toujours accompagnées de leur interprétation en vue de la détermination de la maille cristalline et du groupe de symétrie.

Le deuxième chapitre est composé de trois parties très distinctes. Dans la première, l'auteur expose ce qui est relatif à la dureté, plasticité, à l'étude des figures de corrosion, puis il expose les propriétés optiques des cristaux et s'étend plus longuement sur l'utilisation du microscope polarisant ; il termine ensuite par les propriétés électriques, calorifiques, magnétiques des cristaux.

Ce livre forme un ensemble très complet et par ses illustrations abondantes et sa présentation claire, constitue un ouvrage intéressant et utile pour les cristallographes.

P. HERPIN.

* * *

Aspects physico-chimiques de l'élaboration des métaux, par D. W. HOPKINS, traduit par C. Cousin, éditeur : Dunod, Paris, 1958, 1 vol., 292 pages, 54 figures, 140 × 220, prix : 2 900 fr.

La traduction du livre d'Hopkins comble une grave lacune de notre littérature métallurgique en ce qui concerne l'application de la thermodynamique et de la chimie physique aux réactions rencontrées dans l'extraction et l'affinage des métaux. Rien n'est paru en langue française sur ce sujet depuis le livre classique mais introuvable de M. REY : *Équilibres chimiques et métallurgie, la réduction des oxydes, données thermo-chimiques et thermodynamiques*.

Les quatre premiers chapitres de ce livre sont consacrés aux rappels des grandes lois de la thermodynamique, les cinq derniers chapitres ont trait à l'application de la thermodynamique, au grillage, à la réduction et à l'oxydation des différents minerais, aux équilibres dans le haut fourneau et à la distillation du zinc. La bibliographie comporte plus de 700 références et inclut la plupart des travaux valables publiés sur la chimie physique appliquée à la métallurgie extractive.

Le lecteur ne trouvera pas dans l'énoncé des grandes lois thermodynamiques de la première partie du livre, la même rigueur que l'on rencontre dans le livre de LUMSDEN : *Thermodynamics of Alloys*. De même, à un lecteur qui aborderait pour

la première fois l'étude de la thermodynamique, la signification physique de ses concepts risque d'échapper. Il y a en effet quelques obscurités à propos même de certaines définitions bien classiques telles que la température caractéristique de Debye et la fugacité.

Ces réserves mises à part, la lecture de la seconde partie offre au métallurgiste un exposé logique et clair, des réactions appliquées à l'élaboration des métaux. On y trouvera beaucoup d'informations très utiles dans la pratique, telles que les diagrammes d'Ellingham pour la formation des oxydes et des sulfures. Aux diagrammes déjà connus, l'auteur en a ajouté trois nouveaux dont certains suggèrent cependant des résultats assez surprenants, comme la décomposition du carbonate de baryum qui serait plus facile que celle du carbonate de strontium. De même la courbe pour la réaction $2 \text{ZnS} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ZnO} + 2 \text{SO}_2$ montre un changement de direction correspondant au point d'ébullition du zinc. Enfin il est pour le moins surprenant que les travaux désormais classiques de Chaudron sur les équilibres entre CO et les trois oxydes FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃ ne soient pas cités dans l'étude du haut fourneau.

Il n'en reste pas moins que toute la dernière moitié du livre offrira à l'étudiant comme à l'ingénieur qui aborde pour la première fois les applications de la chimie physique aux réactions d'extraction un exposé où transparaît à tout instant le souci de l'auteur de ne pas se laisser tenter par des développements trop théoriques mais plutôt de rester très proche de la réalité expérimentale.

La présentation du livre du point de vue typographie et figures est impeccable et son prix abordable pour la bourse de l'étudiant auquel le livre est plutôt destiné.

Son objectif est en effet plus limité que celui que DARKEN et GURRY se sont fixé dans leur livre : *The Physical Chemistry of Metals* qui s'adresse plus au chercheur.

P. LACOMBE.

* * *

Chimie Minérale. II. Famille du bore, Métaux alcalino-terreux et alcalins, Éléments de transition, par L. HACKSPILL, J. BESSON et A. HEROLD, éditeur : Presses Universitaires de France, Paris, 1958, 1 vol., p. 867 à 1681, figures 137 à 233, 135 × 185, prix : 3 600 fr.

Nous avons récemment rendu compte du premier tome de ce traité (1958, 81, 76). Ce second volume qui termine l'ouvrage, est plus spécialement consacré aux métaux ; on y trouve notamment, pour chacun d'eux, une description de leur métallurgie ; la préparation des principaux sels alcalins, intervenant dans la grande industrie chimique, y est également traitée. Ce second tome est donc plus orienté vers l'industrie que le premier.

Toutefois, les auteurs ne manquent jamais l'occasion de faire au bon moment une pause pour introduire des notions d'intérêt général ; c'est ainsi que la radioactivité naturelle est traitée à l'occasion du radium, et, en pendant, la radioactivité artificielle, dans le chapitre de l'uranium et des transuraniens ; de même les généralités sur les complexes sont présentées à propos du cobalt.

L'aspect historique n'est pas non plus négligé ; il contribue pour une large part à humaniser l'exposé et il rend très sensible le progrès et la jeunesse de la chimie ; il y a un siècle, le rubidium, le césium le thallium, qui nous paraissent de si vieilles connaissances, restaient à découvrir.

L'ouvrage séduira aussi les cristallographes par la large part qui est faite à la structure des composés décrits.

D'autre part, pour chaque élément, les auteurs donnent une liste des minéraux utilisés comme minerais et la façon dont on les traite ; le minéralogiste que les traités classiques de minéralogie auraient pu laisser sur sa faim dans ce domaine, trouvera donc ici de quoi satisfaire son appétit.

Signalons enfin, qu'un solide index termine l'ouvrage.

G. SABATIER.

* * *

La radioactivité des roches, par R. COPPENS, Collection « Que sais-je ? », n° 741, éditeur : Presses Universitaires de France, Paris, 1957, 1 vol., 126 pages, 14 figures, 115 × 175, prix : 150 fr.

Une des branches les plus remarquables de la géologie moderne est sans doute cette radio-géologie qui permet la détermination de l'âge absolu des minéraux et des roches. Comme beaucoup d'autres sciences nouvelles, elle jette un pont entre la physique et les sciences naturelles. Les méthodes et le raisonnement sont ceux du physicien, la discussion exige les connaissances et les habitudes du géologue. De cette heureuse rencontre naissent des conclusions fécondes. Et ce n'est pas seulement l'âge absolu des roches et de la terre, mais aussi les mystères du volcanisme, la température du globe et bien d'autres questions difficiles sur lesquelles l'étude de la radioactivité naturelle a apporté des idées et des connaissances nouvelles.

L'exposé de M. R. Coppens nous le rappelle.

H. CURIEN.

* * *

Les roches cristallines des Cévennes médianes à hauteur de Largentière, Ardèche, France, par Q. A. PALM, éditeur : Drukkerij Storm, Utrecht, Hollande, 1957, 1 vol., 121 pages, 54 figures, 54 photos, 8 planches, 220 × 295.

Sous la direction du professeur Nieuwenkamp l'auteur a étudié les roches cristallines des Cévennes

médianes. La description géologique et pétrographique de cette région est faite avec une très grande précision et est accompagnée par des cartes au 1/20 000 et 1/10 000. Les « essais d'interprétation et conclusions » correspondant à la deuxième partie de l'ouvrage sont toujours appuyés sur les résultats des travaux expérimentaux publiés durant ces dernières années. Cette partie théorique renferme de nombreuses suggestions intéressantes.

R. BROUSSE.

Symposium on vacuum technology, publié par E. S. PERRY et J. H. DURANT, éditeur : Pergamon Press, Londres, 1957, 1 vol., 234 pages, 356 figures, 220 × 285, prix : £ 4.10.

Cet ouvrage est un compte rendu détaillé du Symposium national des U. S. A. sur la technique du vide et de ses applications. Le programme comprend les départements techniques suivants :

- Développement fondamental de la technologie du vide,
- Techniques et méthodes pour l'obtention de vide élevé,
- Instruments de contrôle et de mesure,
- Distillation sous vide,
- Métallurgie et chimie sous vide,
- Questions techniques diverses, d'intérêt général.

Nous trouvons à la lecture des articles, de nombreux renseignements, étayés par des calculs et des valeurs numériques fort intéressants.

Notons, en particulier, ce qui pourrait intéresser les cristallographes, en considérant le vide comme un accessoire essentiel à la bonne marche d'un générateur de rayons X démontable.

Nous relevons l'étude du courant gazeux à basse pression à travers un diaphragme cylindrique ; une méthode de mesure du débit d'une pompe ; la description d'un laboratoire d'étude des dépôts ; les conducteurs par évaporation pour l'obtention de résistance élevée ou pour la fabrication de condensateurs, étude des propriétés diélectriques ; la description d'une jauge électro-acoustique pour la mesure des pressions de 1000 à 10^{-4} Torr (0,1 μ) ; la description des pompes à diffusion à vapeur préconditionnée ; un exposé théorique et expérimental des pompes à vide élevé à engrenage du type Rootes ; l'utilisation des lampes bigrilles comme jauge d'ionisation ; la jauge alphasatron ; la recherche des fuites au moyen de petits spectrographes de masse, leur construction et la liste de leurs performances.

Nous retiendrons plus particulièrement une étude approfondie des dépôts métalliques au cours de l'évaporation sous vide. Ce chapitre intéresse tout particulièrement, les utilisateurs du microscope électronique et nous fait comprendre pourquoi on emploie de plus en plus les répliques au carbone.

La description d'installation de distillation et d'un four à arc sous vide suit une série d'articles sur la métallurgie des métaux sous vide : Mo, Ti et la description d'un tunnel aérodynamique supersonique par détente dans une enceinte évacuée.

En somme, nous pouvons conclure que les sujets, par leur diversité, contribuent à nous informer et que le développement théorique des exposés, les rend utilisables au perfectionnement technique de nos installations.

Le souhait que nous pouvons faire est que cet ouvrage soit porté à la connaissance des industriels constructeurs d'appareils scientifiques : ce symposium est, en effet, la démonstration qu'aux U. S. A., le secret de fabrication n'existe pas et que chacun fait bénéficier autrui de son expérience personnelle, évitant à tous de récidiver des expériences coûteuses.

A. RIMSKY.

Précis de Métallographie, par L. GUILLET, éditeur : Masson, Paris, 1958, 1 vol., 254 pages, 156 figures, 140 × 200, prix : 1 800 fr.

Dans son avertissement l'auteur définit exactement les grandes lignes de son livre. Il s'agit bien d'un précis de Métallographie qui est le reflet fidèle des leçons professées par l'auteur à l'École Centrale devant un auditoire nombreux de futurs ingénieurs. Ceci explique sans doute le silence de l'auteur vis-à-vis de concepts modernes proposés par le physicien au métallurgiste. Certes il n'y a pas beaucoup de place dans un précis de métallographie pour développer la théorie des dislocations. Cependant nous pensons qu'il n'est plus possible d'évoquer les problèmes de déformation plastique et de recristallisation des métaux sans prononcer au moins le terme de dislocation. Il ne s'agit pas bien entendu d'offrir un cours de Physique des Métaux à de jeunes ingénieurs qui pour la plupart choisiront plus la voie de l'usine que du laboratoire. Mais c'est une gageure de parler d'écrouissage et de recristallisation sans prononcer seulement les termes de restauration et de polygonisation. Non seulement ces états structuraux particuliers ont été précisés à la suite des idées modernes des physiciens et des métallographes sur les dislocations, mais ils ont dès maintenant des conséquences industrielles importantes. Il suffit de citer les recherches en France sur l'état restauré du titane par Saulnier et de l'aluminium et du zirconium par Herenguel. Cet état restauré qui précède la recristallisation elle-même a pu être appliqué à l'échelle industrielle grâce au développement des fours « flash » qui permettent seuls de faire des traitements thermiques rigoureusement contrôlés au point de vue durée et température.

Il est sans doute plus difficile d'écrire un précis de Métallographie qu'un gros traité de Métallurgie qui permet de ne rien laisser dans l'ombre. Mais un

précis exige plus qu'un traité que les exemples choisis pour illustrer un concept ou une propriété particulière soient particulièrement démonstratifs et concluants. Ainsi à propos de la notion de frottement interne, on peut s'étonner que seuls soient cités les alliages pour cloches et cymbales. L'étude des solutions solides d'insertion formées entre plusieurs métaux et les métalloïdes C, N, H, O offre un champ d'intérêt bien plus vaste à la notion de frottement interne.

En bref il s'agit d'un précis de métallographie très classique qui donne des idées claires et simples sur les diagrammes de constitution des alliages par exemple, mais qui ne découvre guère de grands horizons, ni vers les grands problèmes de la métallurgie moderne, ni vers les techniques raffinées dont dispose actuellement le métallographe. Alors que nous sommes envahis par une littérature scientifique et technique de langue anglaise de plus en plus pléthorique, il reste à écrire en langue française un livre comparable au *Précis de métallographie microscopique et de macrographie* de GUILLET et PORTEVIN écrit en 1932.

Au demeurant, le livre est agréable à lire, sa présentation typographique et son illustration étant particulièrement soignées. La partie la plus intéressante du livre reste sans aucun doute les nombreux exercices proposés au lecteur pour lui permettre d'approfondir ses connaissances. Il est rare en effet de trouver dans un livre de métallurgie des problèmes aussi variés qui embrassent les divers aspects quantitatifs depuis l'exploitation des diagrammes d'équilibre jusqu'à la purification des métaux par zone fondue. L'enseignement de la métallurgie vu sous ce jour est certainement plus vivant.

P. LACOMBE.

* * *

La symétrie, par J. NICOLLE, Collection « Que sais-je ? », n° 743, éditeur : Presses Universitaires de France, Paris, 1957, 1 vol., 116 pages, 21 figures, 115 × 175, prix : 150 fr.

M. J. Nicolle est le champion de la symétrie. Il a publié sur ce sujet de nombreux livres et articles et il présente ici l'essentiel de ses idées sur le sujet.

La manifestation la plus éclatante de la symétrie dans la nature est, sans doute, celle qu'on peut observer dans les cristaux. Mais les plantes et les animaux sont eux-mêmes plus ou moins symétriques. Et même dans les œuvres d'art, la manifestation de la symétrie est d'importance. De nombreux savants, parmi lesquels Pierre Curie et Pasteur se sont illustrés dans l'étude des relations entre la symétrie et les phénomènes physiques.

M. J. Nicolle nous conte ces travaux de manière fort agréable.

H. CURIEN.

* * *

Mineralogische Tabellen, par H. STRUNZ, éditeur : Akademische Verlagsgesellschaft Geest et Portig, Leipzig, 1957, 3^e édition, 1 vol., 448 pages, 70 figures, 170 × 245, prix : DM 34.

C'est un plaisir d'enregistrer la parution de la 3^e édition des *Mineralogische Tabellen*, réédition qui était impatiemment attendue des minéralogistes. Souligner l'importance de cet ouvrage paraît difficile, tant elle est évidente.

Après seize pages de généralités, nous trouvons des tables (17 à 32) concernant les classes de symétrie, les groupes spatiaux, les caractéristiques des atomes, etc... Quarante pages sont ensuite réservées à une exposition très claire des principaux types de structure des espèces minérales.

La deuxième partie, la plus importante (274 pages), est dévolue à la systématique des minéraux classés d'après leurs caractères physico-chimiques.

Enfin, nous trouvons un répertoire alphabétique très complet des espèces et variétés et un répertoire des formules des minéraux.

Les principales critiques de détail que nous osons apporter à cet ouvrage concernent la seconde partie, elles seront de deux ordres : nomenclature et composition chimique, composition des différents groupes de la classification systématique.

L'auteur a cherché un ordre logique et celui-ci n'est pas encore possible pour de nombreux groupes de minéraux mal ou trop peu définis, c'est surtout le cas des sulfosels et minéraux secondaires et c'est pourquoi certains d'entre eux sont classés au hasard. Pour les sulfosels, la classification est presque seulement chimique : sulfoantimoniures de plomb, sulfoarséniures. Certains groupes semblent recueillir les inclassables, par exemple, groupe de la vandenbrandeite-curite, groupe de la sulfohalitelanarkite, groupe de la brazilianite-bayldonite, etc...

Du point de vue nomenclature, certains noms ne suivent pas la règle d'antériorité, citons : orthite pour allanite, ammonalaun pour tschermigite, niobite pour columbite, etc... D'autres noms sont utilisés pour la première fois par l'auteur : klinostrengit pour phosphosidérite ; la nomenclature des tourmalines : elbaït, dravite, schörl et uvit surprend et elle montre aussi un des défauts fréquents dans les livres de minéralogie germaniques : l'utilisation de noms vulgaires allemands : bleiwismutspießglanze, zinkblende, etc...

Ces critiques mineures sont de peu d'importance devant l'intérêt que présente cet ouvrage qui, en peu de pages, fournit une définition moderne des espèces cristallines, appuyée sur une bibliographie remarquable. Ce livre est nécessaire à tout minéralogiste.

C. GUILLEMIN.

* * *

Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, par K. SAGEL, éditeur : Springer-Verlag, Berlin, 1958, 1 vol., 204 pages, 155 × 230, prix : DM 28.

Dans ce manuel l'auteur a rassemblé un grand nombre de tables et de données utiles pour le cristallographe.

L'ouvrage est divisé en quatre parties dans l'ordre logique de l'analyse radiocristallographique :

A. *Tables pour le dépouillement des diagrammes*. L'auteur rappelle les principes de la géométrie de la diffraction des rayons X et passe en revue les différentes corrections et causes d'erreur. Ensuite, il donne les tables suivantes :

- Résolution graphique de la loi de Bragg,
- Longueurs d'onde $K\alpha$ pour les éléments couramment utilisés,
- Valeurs de $\sin \theta$ et de fonctions particulières de θ ,

- Valeurs de $\left(\frac{a}{c}\right)^2 \frac{1}{l^2}$,

- Relation entre système hexagonal-rhomboédrique et système orthohexagonal,

- Indices et intensité des raies pour les différents types de réseaux,

- Données cristallographiques pour les corps minéraux usuels,

- Détails concernant des structures types,

- Substances étalons,

- Angle d'incidence du NaCl pour différentes radiations,

- Angle d'incidence de Au pour différentes radiations,

- Angle d'incidence pour le système cubique pour différentes radiations,

- Fonction $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$,

- Correction de l'indice de réfraction,

- Nomogramme pour le dépouillement du diagramme du cristal tournant,

- Angles entre les différents plans réticulaires dans les systèmes cubique-hexagonal et quadratique,

- Texture des déformations et des recristallisations dans les métaux.

B. *Tables pour l'estimation de l'intensité des raies*. L'auteur analyse les différents facteurs intervenant dans le calcul de l'intensité des raies de diffraction, puis donne les tables correspondantes :

- Correction Lorentz-polarisation,

- Valeurs numériques de $\cos 2\pi h x + \sin 2\pi h x$,

- Facteurs de diffusion atomique des éléments,

- Valeurs de l'indice de réfraction,

- Correction du facteur de température,

- Facteurs de correction d'absorption,

- Les 14 types de réseaux,

- Extinctions des groupes de translation.

C. *Tables pour l'analyse du rayonnement diffusé*. Les tables, précédées d'un rappel des formules

relatives à la diffusion des rayons X par les corps amorphes, les gaz, etc..., comprennent :

- Valeurs de la fonction $s = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$,

- Facteur de polarisation,

- Fonctions angulaires de $s r$,

- Intensité de la diffusion Compton.

D. *Tables physiques et mathématiques*. Les tables précédentes spécifiquement cristallographiques, sont complétées par des données physiques (classification périodique des éléments, longueur d'onde des discontinuités d'absorption) et des tables mathématiques (logarithmes, fonction exponentielle).

Ce manuel, très complet, est utilisable à tous les stades de l'étude d'une structure. Une introduction, courte, mais claire, précédant chaque table, résume la théorie correspondante.

La division rationnelle de l'ouvrage, sa présentation soignée, ainsi que le grand nombre des données numériques, en font un outil de travail qui sera très apprécié des cristallographes.

G. TSOUCARIS.

* * *

Minéraux d'uranium du Haut-Katanga, par

J. F. VAES et C. GUILLEMIN, éditeur : Les Amis du Musée royal du Congo belge, Tervuren, Belgique, 1958, 1 vol., 88 pages, 27 photographies en couleurs de A. DESTAS, 170 × 225, prix : 240 fr. belges. (En France, en vente à la Librairie Technique et Documentation, 11 rue Lavoisier, Paris; prix : 2.785 francs.)

Dissimulé sous une couverture modeste, cet ouvrage, au titre peu évocateur, réserve au lecteur d'agréables surprises ; ses auteurs (auxquels nous associerons M. CAHEN qui est à l'origine de sa réalisation) ont su, en effet, retrouver l'esprit des anciens livres de minéralogie descriptive qui liaient agréablement rigueur scientifique et plaisir artistique.

Utilisant sa profonde connaissance des minéralisations du Haut-Katanga, M. J. F. Vaes, dans son introduction, précise certaines caractéristiques et les conditions d'apparition des espèces uranifères. La partie purement descriptive qui suit est présentée avec les notices de M. C. Guillemin et les photographies de M. A. Destas. Les notices cherchent « à condenser au maximum les données sur les différentes espèces rencontrées... ». Complètes bien que succinctes, elles comprennent : un historique, les propriétés cristallographiques, physiques, optiques, chimiques, les principales valeurs des intervalles réticulaires des diagrammes de Debye-Scherrer, la liste des gisements, les minéraux associés, les méthodes de synthèse et des références bibliographiques comportant les dernières parues. Toutes les espèces uranifères trouvées dans les célèbres gisements du Haut-Katanga sont décrites (33 espèces dont 3 incertaines) ; nombre d'entre

elles ont été étudiées à l'origine, en provenance du célèbre gîte de Shinkolobwe.

Introduction et notices montrent bien les difficultés rencontrées dans l'étude de ces minéraux secondaires d'uranium ; ces échantillons montrant généralement de nombreuses espèces, en petits cristaux, difficiles à reconnaître et à isoler.

Les notices sont accompagnées de 27 planches en couleurs, réalisées d'après des originaux de M. A. Destas, remarquable spécialiste de la photographie des minéraux. De faciès caractéristiques, les spécimens choisis présentent, de plus, un intérêt esthétique certain.

Quelques remarques toutefois peuvent être faites : un manque de cohésion apparaît entre l'introduction et les notices ; c'est là un défaut particulier aux « co-productions » ; MM. Vaes et Guillemin ne semblent pas d'accord sur les définitions de certaines espèces (ianthinite, épiianthinite, rutherfordine...), sur l'emploi de torbernite ou de chalcolite.

Peu d'erreurs sont à signaler : pages 13 et 17, diderrichite pour diderichite, une mauvaise référence (p. 44 pour p. 46)...

En ce qui concerne les planches, certaines d'entre elles vraiment très belles (uraninite, fourmarierite, wolsendorfite, sharpite, méta-chalcolite, uranotile et surtout kasolite), font regretter des tirages imparfaits (dumontite trop terne, becquerelite aux tons verts et schoepite peu nette) ; d'autre part, une ianthinite moins transformée en schoepite et montrant encore sa belle teinte violette, eût été préférable.

Ce sont là des critiques mineures ; il faut féliciter les auteurs qui, en joignant l'utile à l'agréable, ont su présenter un ouvrage attrayant.

A.-J. ROSE.

Structure des Métaux, méthodes, principes et résultats cristallographiques, par C. S. BARRATT, traduit par C. LEYMONIE, éditeur : Dunod, Paris, 1957, 1 vol., 618 pages, 393 figures, 160 × 250, prix : 7.900 fr.

Nous avons déjà rendu compte de l'édition anglaise de cet ouvrage (cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1953, 76, 485).

Rappelons qu'une première partie donne les principes et décrit les techniques de la radiocristallographie. La seconde constitue une mise au point sur la structure cristallographique des métaux et alliages et s'achève par un bref résumé de la théorie électronique des métaux. Les théories de la plasticité sont exposées dans la troisième partie. On y trouve aussi l'étude de la texture des métaux écrouis et coulés, du durcissement structural et un bref chapitre sur la diffraction des électrons et des neutrons.

Nous avons dit, il y a cinq ans, que cet ouvrage était considéré comme un classique par les cris-

tallographes et les métallurgistes. Nous pouvons dire maintenant qu'il a, de plus, le grand mérite de n'avoir pas vieilli.

H. CURIEN.

Bau und Bildung der Kristalle, par F. RAAZ et A. KÖHLER, éditeur : Springer-Verlag, Vienne, 1953, 1 vol., 185 pages, 166 figures, 160 × 235, prix : \$ 4.30.

L'étude de l'architecture et de la morphologie des cristaux procure aux professeurs Raaz et Köhler, le prétexte d'un petit livre qui vient s'inscrire dans la liste des publications de Springer-Verlag.

La présentation de ce volume est agréablement illustrée de nombreuses figures. Les auteurs s'adressent à un étudiant naturaliste, géologue ou pétrographe.

Après avoir situé la minéralogie dans l'ensemble des connaissances humaines, les auteurs donnent des notions simples de cristallographie géométrique et de l'étude des cristaux aux rayons X. Un exposé de cristallographie chimique et de cristallographie physique fait suite à ce préambule général.

Sur cette base, les auteurs dressent un tableau de la représentation des minéraux dans la nature et des synthèses de minéraux naturels. L'appendice de ce développement est le mode de croissance des cristaux et leurs associations en macle.

Cet ouvrage se termine par un exposé de géochimie générale, avec l'étude sommaire des gîtes des métaux précieux et des gemmes, ainsi que des sources naturelles les plus importantes. L'aboutissement est bien entendu, l'aspect complémentaire de la minéralogie et de la pétrographie.

L'ensemble du texte est parsemé d'extraits d'œuvres littéraires, et philosophiques, mettant en lumière de façon très imagée, une finalité du monde naturel, peut-être discutable dans la rigueur, mais très certainement conforme au désir de rendre l'ouvrage plus facilement accessible à un jeune étudiant de langue allemande et de lui donner un certain enthousiasme.

Nous ne saurions que féliciter les auteurs et regretter qu'en langue française, la littérature ne mette pas à la disposition des étudiants, des ouvrages de cette facture.

A. RIMSKY.

Handbuch der Physik, vol XXX, Röntgenstrahlen, par S. FLÜGGE, éditeur : Springer-Verlag, Berlin, 1957, 1 vol., 384 pages, 279 figures, 165 × 255, prix : DM. 88.

Cet ouvrage constitue le trentième volume d'une collection encyclopédique de Physique et comprend cinq parties :

Dans la première partie, le Dr W. SCHAAFFS rappelle les lois fondamentales concernant l'émis-

sion et l'absorption des rayons X ; puis il expose les différentes techniques de production des rayons cathodiques (tubes à gaz, émission thermoionique, photo-électrons, etc...) et des rayons X (tubes à cathode froide et à cathode chaude).

Des schémas clairs illustrent la description de chacun des montages expérimentaux. L'auteur insiste particulièrement sur le tube Coolidge, en raison de son importance pratique. Il traite séparément, étant donné la différence des techniques, les montages permettant l'obtention de rayons X de longueur d'onde petite, moyenne et grande.

Cette partie se termine par une revue d'appareils spéciaux : tubes à « impulsion », tubes à éclair, bétatrons ; et, enfin, par l'énumération des procédés de protection contre les rayons X.

La *deuxième partie* rédigée par le D^r A. E. SANDSTRÖM traite des méthodes expérimentales de la spectrographie des rayons X. Dans les premiers paragraphes l'auteur, après un rappel des principes, décrit les différents spectrographes à rayons X : à cristal plan, à cristal courbe, à réseaux, double spectromètre.

Cette partie technique est complétée par la description de l'équipement auxiliaire (tubes, détecteurs, etc...). Chaque montage est illustré par des figures et des schémas très soignés ; les formules permettant le calcul des longueurs d'onde sont développées et leur validité est critiquée. Les paragraphes suivants sont consacrés à l'étude théorique de la spectrographie : étude de l'indice de réfraction, puis du pouvoir de résolution de chaque type des spectrographes précités.

Ensuite, l'auteur décrit les méthodes principales de mesure précise de λ des raies d'émission et d'absorption, et présente les résultats sous forme de tables complètes, suivant deux classifications : par longueur d'onde croissante, par élément.

En résumé, dans cette partie on trouvera un exposé très développé des méthodes expérimentales, suivi d'une critique approfondie de chacune d'elles et des données expérimentales correspondantes.

La *troisième partie* concerne la spectrographie des rayons X mous. Ces derniers nécessitent, en effet, une étude particulière, car d'une part, on doit faire appel aux théories modernes de Bloch et de Brillouin, et d'autre part, l'expérimentation exige un appareillage spécial.

Le D^r D. H. TOMBOULIAN commence par la description des méthodes expérimentales permettant l'obtention des spectres d'émission et d'absorption ; ensuite, il donne les résultats concernant les spectres des éléments légers ; ces résultats sont à la base de la discussion de la structure électronique. Enfin, il termine par l'étude de quelques caractéristiques spéciales, comme les bandes satellites, la structure secondaire des spectres d'émission, etc...

L'auteur a réussi, dans un exposé clair et précis, à décrire une technique particulière et à montrer le grand intérêt qu'elle présente pour la connaissance de la structure électronique de la matière.

La *quatrième partie*, rédigée par le D^r P. KIRKPATRICK et le D^r H. H. PATTEE, jr, concerne la microscopie en rayonnement X. Les auteurs font d'abord une distinction entre la carte de densité électronique où chaque « atome » est un portrait de quelque 10²⁰ individus et les images proprement microscopiques, d'un pouvoir de résolution plus faible, mais offrant la possibilité de « photographe » un seul objet.

Les techniques de microscopie étudiées sont exposées dans deux paragraphes : a) images par ombrage (microradiographie, projection d'ombres et un procédé d'avenir, le microscope à « balayage ») ; b) microscopie par focalisation (microscope à lentilles, à miroirs, à réflecteur cristallin).

Chacune des techniques est illustrée de plusieurs exemples d'application et les résultats sont comparés à ceux donnés par des méthodes microscopiques utilisant d'autres rayonnements : visible, ultraviolet, infrarouge.

Cette quatrième partie constitue une mise au point très documentée de cette application du rayonnement X en plein développement, la microscopie.

Dans la *cinquième et dernière partie*, le D^r S. T. STEPHENSON examine le spectre continu des rayons X ; il traite séparément le cas des anticathodes épaisses et celui des anticathodes minces ; pour chacun de ces cas, il étudie toutes les caractéristiques du montage expérimental : intensité du courant de chauffage, voltage, numéro atomique, distribution angulaire du rayonnement, état de polarisation du faisceau, etc...

Cette partie se termine par des considérations théoriques, sur le spectre continu, théories classiques, relativité, mécanique quantique.

Dans ce volume sont étudiées les différentes applications du rayonnement X autre que la radio-cristallographie. L'objet principal est la description des méthodes expérimentales ; néanmoins, toutes les parties commencent par une introduction théorique où le lecteur trouvera les bases suffisantes à la compréhension, la discussion et la critique de chacune de ces techniques.

Ce livre constitue ainsi une mise au point très complète des progrès accomplis en microscopie et en spectrographie X. Le souci de clarté et de précision que l'on retrouve dans tous les chapitres, la présentation excellente et la bibliographie très abondante, font de cet ouvrage, un instrument de travail très efficace.

A.-J. ROSE et G. TSOUCARIS.

DATES DE PARUTION

du **Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie** :

Nos 1-3... avril 4-6... juillet 7-9... octobre 10-12... janvier

Le Secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.



CHARLES MAUGUIN

1878-1958

Charles MAUGUIN

1878-1958

PAR J. WYART,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne.

La Société française de Minéralogie et de Cristallographie a perdu avec Ch. Mauguin un de ses anciens présidents qui ont le plus marqué son activité durant ces cinquante dernières années. Il a été à la base de l'École cristallographique française moderne ; il a présidé notre Société à trois reprises en 1924, en 1935, en 1950, et il en était membre d'honneur depuis 1954 ; sur le plan international, il représenta notre pays dans toutes les réunions qui se sont tenues, après la Première Guerre mondiale, pour promouvoir la cristallographie renouvelée par les rayons X.

Charles Mauguin est mort le 25 avril dernier à l'hôpital Gustave-Roussy où il était entré un mois plus tôt. Il avait l'âge de notre Société ; il aurait eu quatre-vingts ans en septembre prochain. Mais, jusqu'à ses derniers moments, il a conservé un esprit et un enthousiasme plein de jeunesse pour la science.

Ce fut un professeur remarquable qui clarifiait les questions les plus difficiles et les plus nouvelles, qui pénétrait toujours au cœur des problèmes. Toute sa vie fut une vie d'études.

Né à Provins, d'une famille modeste (son père était boulanger), il y prépara à l'école primaire l'examen d'entrée de l'École normale d'Instituteurs de Melun d'où il sortit en 1897 ; d'abord instituteur à Montereau, il entra en 1902 à l'École normale de Saint-Cloud où l'enseignement qu'on y donnait alors, moins spécialisé qu'aujourd'hui et qui allait des mathématiques aux sciences naturelles, convenait particulièrement à cet esprit studieux, avide de connaître. Toute la chimie y était enseignée par Simon, directeur du laboratoire de chimie de l'École normale supérieure qui le remarqua et sut l'attirer rue d'Ulm où il prépara une thèse de chimie organique qu'il soutint en 1910. Il y étudiait les amides $RCONH_2$; le remplacement des deux hydrogènes par le bromure de sodium donne une

nouvelle molécule qui se transforme facilement en une uréide qui peut être considérée comme le produit d'oxydation, par perte des deux hydrogènes, de l'amide de départ. Il établissait ainsi un lien étroit entre les amides et les uréides qui jouent un rôle important dans la chimie de la cellule vivante. Et toute sa vie, Ch. Mauguin s'intéressa à l'aspect biologique de la chimie. Ses recherches ne l'empêchaient pas de suivre, à la Sorbonne, les enseignements d'Émile Picard, de Poincaré, de Painlevé, de Goursat, de Pierre Curie qui lui donna le goût de la cristallographie.

Frédéric Wallerant dirigeait alors le laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne. Nous nous souvenons de ce Maître qui, sous un aspect sévère, était profondément humain et bon. Il était alors difficile d'entreprendre une carrière scientifique et les rares postes d'assistants marquaient l'entrée des Facultés des Sciences. Wallerant, avec beaucoup d'intelligence, jugeait vite les meilleurs. Il fit entrer Charles Mauguin dans son laboratoire comme assistant et le dirigea vers le problème des cristaux liquides, dont le caractère singulier est l'association paradoxale de la fluidité à des caractères cristallins comme la biréfringence. Ces phénomènes, découverts par le physicien allemand O. Lehmann, faisaient l'objet de nombreuses controverses. L'état cristallin-liquide, intermédiaire entre le solide et le liquide isotrope, apparaît comme un liquide trouble que l'on expliquait mal. On imaginait le plus souvent l'existence d'impuretés. Ch. Mauguin, avec les techniques minéralogiques du microscope polarisant, en orientant le liquide par un champ magnétique, ou par les parois de lames de verre ou par des lames de mica, obtint des préparations parfaitement transparentes, fit des mesures de biréfringence, expliqua les phénomènes observés. Ses résultats et ses techniques ont conservé tout leur intérêt et sont encore à la base

des travaux qui se poursuivent sur ces substances si intéressantes tant du point de vue physico-chimique que biologique.

Après un court séjour aux Facultés des Sciences de Bordeaux et de Nancy, Ch. Mauguin revint à Paris, en 1919, comme maître de conférences de Wallerant à qui il succéda, comme titulaire de la chaire, en 1933.

Charles Mauguin avait tout de suite compris l'importance des découvertes de Laue et des Bragg pour la cristallographie et la minéralogie. Aussi, se préoccupait-il aussitôt de réaliser les installations de rayons X et les appareils pour l'étude de la diffraction de ces rayonnements par les solides. Et, par ses recherches et son enseignement à la Sorbonne, il créa toute une nouvelle école de cristallographes.

Dans cette période de pionniers qui s'étend de 1920 à 1930, il établit les structures atomiques du cinabre, du calomel, du graphite ; il clarifia, en alliant les données des rayons X à celles de l'analyse chimique, la chimie jusqu'alors incompréhensible, des micas et des chlorites. Il fournit un nouveau symbolisme des groupes de symétrie spatiaux qui a été adopté par les premières tables internationales pour la détermination des structures des cristaux publiées en 1935, et qui a rendu le nom de Mauguin familier à tous les cristallographes du monde entier.

Les publications de Charles Mauguin sont des modèles de clarté et de précision. Mais son œuvre scientifique n'est pas seulement dans ses publications. Expérimentateur habile, il se passionnait pour les questions théoriques où il pouvait faire œuvre originale grâce à sa forte culture mathématique. Et il faisait profiter son entourage, ses élèves, soit dans des conversations, soit dans des séminaires, des progrès de ses études.

Nous lui avons connu une longue période ma-

thématique se rapportant à la théorie des groupes et aux transformées de Fourier ; puis une période concernant la physique théorique, en particulier la physique atomique. Sa dernière note à l'Académie des Sciences, le 3 mars 1952, se rapporte à l'astronautique et à la relativité et s'intitule « A l'assaut de l'espace-temps ».

Mais il n'avait jamais oublié ses premiers travaux sur la chimie et, ces dernières années, la chimie dans ses relations avec la biologie, en particulier le problème de la genèse de la vie, occupait toutes ses pensées. Il avait consulté tous les mémoires originaux récents se rapportant à cette angoissante énigme.

Ainsi, il ne s'intéressait qu'aux problèmes fondamentaux. Ses regards se portaient toujours au loin, vers les vastes horizons. L'aspect matériel, quotidien, de sa vie ne présentait pour lui que peu d'intérêt. Son grand plaisir autrefois était les courses en montagne ou en forêt où il herborisait. Car il se passionnait pour la botanique ; il fut président de la Société Mycologique de France. Mais, il y a trente ans, M^{me} Mauguin est devenue aveugle ; et il vivait isolé avec elle, sans aide d'aucune sorte. Et depuis, son seul plaisir, ses vacances comme il disait, se trouvait les lundis dans ses visites à l'Académie des Sciences où il était entré en 1936, au laboratoire de la Sorbonne qu'il avait dirigé pendant de nombreuses années et chez son libraire. Car, son seul luxe, toute sa vie, a été les livres.

Sur le plan humain, ce sont aussi les grands problèmes comme celui de la paix, du rôle social du scientifique, qui le préoccupaient.

Nous, ses élèves, qui avions conservé un contact quasi quotidien avec ce maître, si attachant, qui avions pour lui tant d'affection, nous devons essayer d'apporter à M^{me} Mauguin, si pitoyable dans son infirmité et son isolement, tout le réconfort dont elle a tant besoin.

Au moment du tirage du Bulletin nous avons la tristesse d'apprendre le décès de M^{me} Mauguin, survenue le 15 septembre 1958. Les obsèques ont été célébrées le 18 septembre à Thiais.

Les minéraux du nickel, du cobalt et du bismuth dans les minéralisations du nord de l'Algérie

PAR M. J. GLAÇON,
Service de la Carte Géologique, Alger.

Sommaire. — De nombreux gîtes minéraux d'allure filonienne se sont mis en place dans les chaînes nord-telliennes de l'Algérie, à la fin du Tertiaire. Leur étude détaillée, actuellement en cours, fait apparaître des paragenèses complexes ; ils présentent des traits communs : gîtes de sidérose (ou ankérite, ou calcite) avec pyrite, chalcoppyrite et tétrahédrite dominantes, contenant de nombreux minéraux accessoires tels que le mispickel, la chalcostibite, l'énargite, la famatinite, la stibine, la blende et la galène (parfois dominants), etc... Le fait théoriquement le plus intéressant est la présence, parmi les minéraux accessoires, de sulfures, arséniures et sulfoarséniures de Ni, Co et Bi. Jusqu'à présent les minéraux suivants ont été reconnus : cobaltite, gersdorffite, niccolite, skuttérudite, bravoïte, bismuthinite, klaprothite. Les minéraux du Ni et du Co sont en cristaux nets le plus souvent très petits, inclus dans la chalcoppyrite et la tétrahédrite et apparemment formés dans le premier stade de la minéralisation (comme la pyrite et le mispickel). Le nickel et le cobalt entrent ici dans des paragenèses comparables à celles observées dans d'autres orogènes alpins complexes ; leur origine profonde reste à discuter.

La zone nord-tellienne est définie structuralement comme la partie de l'Algérie située au Nord de la chaîne des Biban et des hautes plaines sétifiennes. Elle est constituée par des chaînons autochtones orientés, en gros, OSO-ENE, à matériel varié (du primaire au tertiaire) ; ces chaînons sont plus ou moins masqués par une couverture d'unités allochtones parfois empilées (jusqu'à quatre unités superposées). Les chaînons autochtones sont principalement ceux de l'Atlas Mitidjien, au Sud d'Alger, et de la chaîne des Babors, au Sud de Bougie ; citons aussi la région de Ténès-Cherchell, plus complexe encore. On rencontre tout le long de cette zone nord-tellienne, de Ténès à l'Ouest jusqu'à El Milia, à l'Est, de nombreux gîtes métallifères contenant en abondance, suivant le point, l'un des métaux suivants : Fe, Cu, Pb, Zn. En vue de la rédaction d'un Mémoire de métallogénie, je me suis particulièrement intéressé à la catégorie de gîtes d'allure filonienne (filons véritables ou réseau de filonnets sans grande continuité dans le sens vertical) à gangue carbonatée ou quartzreuse et à minéraux cuprifères (surtout cuivre gris),

souvent avec pyrite. L'examen de nombreux échantillons provenant d'une cinquantaine de gisements différents m'a montré que le remplissage des filons est parfois assez complexe, à l'échelle microscopique seulement, et comprend des minéraux accessoires présentant un intérêt théorique sinon pratique. Il ne m'est pas possible de décrire ici toutes les paragenèses observées, ni les types de minéralisations, je me contenterai pour l'instant de présenter les faits les plus intéressants : découverte de minéraux du *nickel*, du *cobalt* et du *bismuth*.

A la mine du Djebel Téliouine (chaîne des Babors, au Sud de Bougie), encaissée dans les calcaires du Lias et les schistes infracrétacés probablement autochtones, j'ai observé, par ordre d'abondance : tétrahédrite, sidérose, quartz, chalcoppyrite, chalcostibite, pyrite, cobaltite, bismuthinite, klaprothite, blende, stibine, jamesonite. La *cobaltite* se présente en très petits cubes ou cubooctaèdres (0,1 mm en moyenne), ou en petites plages spongiformes remplaçant la pyrite ; la détermination optique a été confirmée par l'analyse chimique. En ce qui concerne les *minéraux bismuthinifères*,

l'exiguïté des plages, malgré leur abondance relative, ne permet pas de prélèvement précis ; les données optiques et l'analyse chimique globale (présence de Bi, Sb, Cu, Pb, S) permettent d'affirmer que l'on a de la bismuthinite et de la klaprothite, et de supposer l'existence de wittichénite et d'aïkinite (?). Dans des échantillons provenant d'un indice minéralisé proche de Téliouine, la cobaltite est encore plus abondante, sous forme de cubes plus gros (jusqu'à 0,6 mm) ou de plages étendues, résiduelles, dans la tétrahédrite. C'est la première fois que l'on observe la cobaltite et la bismuthinite dans ce type de filons cuprifères d'Algérie (1) ; la chalcostibite avait déjà été observée par J. Orcel (2).

Un peu au SO de Téliouine, les filonnets de *Kembita* sont encaissés dans les schistes infra-crétacés du Djebel Takintouch et contiennent, par ordre d'abondance : sidérose, quartz, tétrahédrite, chalcostibite, *bravoïte* ; ce dernier minéral, nickélifère, est bien reconnaissable optiquement (zonalité, en particulier). Des filonnets analogues, au Djebel Takintouch même, renferment en plus de la chlorite.

Pour en rester à proximité des Babors je signalerai, bien qu'ils ne contiennent ni Co, ni Ni, ni Bi, les filons de Boukdema, car leur paragenèse complexe est voisine de celle de Téliouine. Ces filons ont déjà fait l'objet de notes (J. Glaçon, 1954) soulignant en particulier la présence d'arsénopyrite et de famatinite-luzonite ; des observations nouvelles y ont révélé aussi la pyrrhotite et la chalcostibite. J'ajouterai que près du grand Babor, au Chabet Amalou, j'ai retrouvé l'arsénopyrite assez abondante dans des filons de sidérose-quartz-chalcoppyrite. Avec les faits observés dans l'atlas mitidjien et la région de Ténès (présence d'arsénopyrite dans la plupart des filons cuprifères) ceci tendrait à confirmer le rôle assez important joué par l'arsénopyrite dans la première phase de minéralisation de presque tous les gîtes cuprifères étudiés, conjointement avec la pyrite et localement la cobaltite et les minéraux nickélifères.

En ce qui concerne l'Atlas mitidjien, je mentionnerai quelques observations effectuées sur des minerais provenant des gisements sui-

vants : Guerrouma, Tidouratine, Oued El Kébir de Blida, Mouzaïa.

La mine de *Guerrouma* est surtout connue pour sa production de zinc, mais certains filons contiennent aussi de l'arsénopyrite, et quelques échantillons de sidérose renferment l'association suivante : niccolite, pyrite, blende, bournonite, boulangérite, chalcoppyrite, cuivre gris, énargite.

Au Sud de Rovigo, la région de *Tidouratine* et Tizi n'Taga est riche en filons au remplissage variable : cuivre gris, galène, boulangérite... L'un des filons était connu comme nickélifère (Dussert et Bétier, 1932) mais on ne possédait pas de précision sur la nature du minéral nickélifère. L'examen microscopique a montré qu'il s'agissait de *skuttérudite* nickélifère (cloanthite), sous forme de nombreux petits cubes accolés ou groupés, de composition non homogène (teinte en lumière réfléchie variant du blanc rosé au blanc jaunâtre). Les échantillons à *skuttérudite* présentent la paragenèse suivante : pyrite, *skuttérudite* (cloanthite), bournonite, cuivre gris.

Il existe dans le massif de *Blida* de nombreux filons remplis essentiellement de quartz, chlorite et chalcoppyrite. Ceux de Chréa se révèlent légèrement nickélifères à l'analyse chimique, mais je ne sais pas encore sous quelle forme est le Ni. Ceux de l'*Oued el Kébir* renferment l'association : quartz, chlorite, pyrite, millérite, blende, chalcoppyrite. Un peu plus à l'Ouest, la mine de *Mouzaïa* fut jadis célèbre par ses filons de sidérose cuprifère plus étendus et plus épais qu'ailleurs ; Lacroix y avait déjà signalé la présence de *gersdorffite*. L'examen microscopique révèle que celle-ci existe pratiquement dans tous les filons de la concession, parfois en quantité importante, sous forme de cristaux zonés, à clivages nets, atteignant 3 mm. La paragenèse est ici : quartz, magnétite, hématite, chlorite, sidérose, *gersdorffite*, tétrahédrite, barytine.

Dans la partie des chaînes telliennes située, enfin, entre *Cherchell* et *Ténès*, de structure plus complexe, il existe encore de nombreux filons de carbonates (sidérose, ankérite, calcite) avec quartz, cuivre abondant (chalcoppyrite, bornite, cuivre gris) et un peu de galène. On retrouve dans presque tous de l'arsénopyrite et de la pyrite. Ce n'est qu'autour de Ténès que le nickel réapparaît, sous forme de *gersdorffite* et d'*ullmannite*, et là aussi en quantité parfois très appréciable. A la mine de *Bou Chemma*, le remplissage, rubané, est fait de

(1) Les minéralogistes du Bureau de Recherches minières de l'Algérie avaient déjà reconnu la cobaltite et la linnéite, mais dans des régions différentes (Oranie, région de Collo), et dans des types de minéralisation assez différents (observations inédites).

(2) A El Azouar, dans les Babors (Cf. J. Orcel, 1932).

quartz, calcite, chalcopryrite, pyrite et gersdorffite abondante, en cubes accolés de 1 à 2 mm.

Les quelques observations que je viens de citer montrent qu'il existe une certaine parenté entre tous les filons cuprifères ou ferrifères (localement plombifères ou zincifères) qui se sont mis en place dans les chaînons de la zone nord-tellienne, de Ténès à El Milia. Les gîtes dits de « cuivre gris », ou de « sidérose et chalcopryrite » sont parfois assez complexes, à l'échelle microscopique tout au moins, sauf cas particuliers (Mouzaïa, Ténès). Le système Fe, Ni, Co, Cu, As, S, Sb, Bi (plus, localement, Pb, Zn) a donné des minéraux considérés comme formés à des températures assez élevées : arsénopyrite, cobaltite, niccolite, millérite, gersdorffite, skuttérudite, bismuthinite, klaprothite... Mais aussi des minéraux caractéristiques d'un type de minéralisation plus méso-épithermale : chalcostibite, chalcopryrite, tétrahédrite, bornite, énargite, famatinite-luzonite, bournonite, stibine. Le fait à souligner, pour l'instant, est la présence de bismuth, de cobalt et de nickel, en quantité souvent très faible, il est vrai. Ceci tendrait à rapprocher les filons tertiaires de ce type, en Algérie du Nord, de ceux qui ont été décrits dans les Alpes Orientales, et peut-

être de ceux du Siegerland. Cependant, la juxtaposition des minéraux se formant « théoriquement » dans des conditions différentes est bien le propre des gîtes métallifères des orogènes alpins complexes, en particulier de l'orogène mésogéen dont fait partie la zone étudiée. D'autre part, en ce qui concerne les types de minéralisations faisant l'objet de cette note, on pourrait les classer à la fois dans les formations à sidérose-cuivre, dans les formations à Cu-As-Fe et dans les formations à Co-Ni-Bi-Ag ⁽¹⁾, toutes formations hydrothermales mal définies en température et profondeur, liées ici à une évolution rapide de la région, orogénique et magmatique, à la fin du Tertiaire. Il ne s'agit pas d'un hydrothermalisme secondaire, au sens de H. Schneiderhoehn (1952), mais le problème de l'origine du Ni et du Co, en particulier, reste posé. Cette origine est probablement en relation avec le magmatisme syn ou postorogénique qui s'est manifesté tout le long de cette zone nord-tellienne, cependant cette relation n'est pas partout évidente.

(1) Tous les cuivres gris de la zone nord-tellienne sont argentifères, parfois fortement, en particulier ceux contenant la cobaltite.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

DUSSERT, M. et BÉTIER, G. (1932). — *Les Mines et Carrières d'Algérie*, Paris.
 GLAÇON, J. (1954). — *Bull. Serv. Carte géol. Algérie, nouv. sér.*, n° 1, 173.

ORCEL, J. (1932). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 55 139.

Détermination de l'orientation des cristaux uniques d'uranium α et d'alliage uranium-chrome β et ses applications

PAR N. MANDIN,

Centre de Recherches Métallurgiques de l'École des Mines de Paris.

Sommaire. — Le calcul complet des angles entre axes de zone et des distances angulaires de la structure α orthorhombique et de la structure β quadratique de l'uranium permet rapidement la détermination de l'orientation des cristaux uniques de ces deux phases. Quelques applications à l'étude de la déformation plastique de la structure α sont présentées.

L'uranium possède trois formes allotropiques :

- la forme α orthorhombique, stable à température ordinaire et jusqu'à 668° ,
- la forme β quadratique, de 668° à 774° ,
- la forme γ cubique centrée, de 774° au point de fusion.

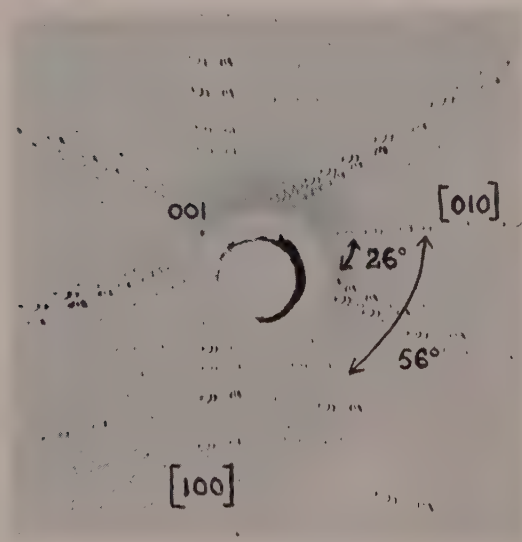


FIG. 1. — Diagramme de Laue en retour d'un cristal polygonisé α .

Ces trois formes ont des coefficients de dilatation très différents, d'où de fortes contraintes

dans le métal au moment des changements de phase. Les cristaux α que l'on obtient à la température ambiante sont très polygonisés et donnent en général des diagrammes de Laue en retour, non dépouillables. Certains, cependant, se présentent sous l'aspect d'un faisceau d'hyperboles (fig. 1) mais dans ce cas, on ne peut guère utiliser les distances angulaires calculées par R. B. Russell (1953) et P. Lehr (1957), car les taches se confondent les unes avec les autres.

La détermination de la tache (001) ne peut se faire que par la connaissance des angles entre les hyperboles se coupant en cette tache. Le présent travail donne les valeurs de ces angles pour les plans principaux des structures α et β , ainsi qu'une liste plus complète des distances angulaires.

1. Phase α orthorhombique.

On sait que les taches se trouvant sur une même hyperbole proviennent de plans cristallographiques en zone, c'est-à-dire ayant un axe commun. Chaque axe cristallographique peut ainsi donner une hyperbole et l'angle compris entre deux axes se retrouve entre les deux hyperboles correspondantes. Il suffit donc de déterminer les angles entre les axes cristallographiques les plus importants des plans principaux.

Pour la structure α orthorhombique, il y a 7 plans principaux (001), (010), (100), (011),

(110), (101), (111). Le calcul des angles entre les rangées, et des distances angulaires entre plans se fait à l'aide des deux formules classiques.

$$\cos \varphi = \frac{uu'a^2 + vv'b^2 + ww'c^2}{\sqrt{(u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2)(u'^2a^2 + v'^2b^2 + w'^2c^2)}}$$

$$\cos \varphi = \frac{\frac{hh'}{a^2} + \frac{kk'}{b^2} + \frac{ll'}{c^2}}{\sqrt{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)\left(\frac{h'^2}{a^2} + \frac{k'^2}{b^2} + \frac{l'^2}{c^2}\right)}}$$

où $[uvw]$ et $[u'v'w']$ sont les indices des axes, (hkl) et $(h'k'l')$ les indices des plans, a, b, c , les paramètres calculés par C. W. Jacob et B. E. Warren (1937)

$$\begin{aligned} a &= 2,852 \text{ \AA} \\ b &= 5,865 \text{ \AA} \\ c &= 4,945 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Pour les 6 premiers plans, le calcul peut se

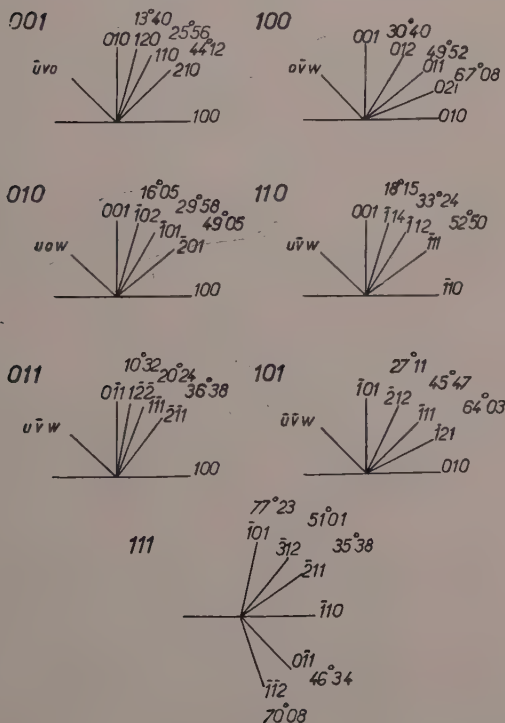


FIG. 2. — Valeurs des angles entre les axes de zone les plus importants des 7 plans principaux de la structure α .

Erratum : pour 011, au lieu de : 122 , lire : 122 .

faire plus simplement par trigonométrie. Dans un précédent bulletin, H. Curien (1957) propose une méthode de calcul plus rapide, faisant intervenir le calcul matriciel, mais nécessitant l'emploi d'une machine à calculer. La fig. 2 donne les valeurs des angles entre les hyperboles les plus importantes des sept plans principaux. Ces angles sont presque identiques pour les plans (010) et (100) ; ceci étant dû au fait que b est sensiblement égal à $2a$.

Le tableau I donne les distances angulaires sur les différents axes de zone passant par les trois plans (001), (010), (100). Toutes ces valeurs ont été réunies dans une projection stéréographique (fig. 3) et la fig. 4 montre un exemple d'un diagramme d'un cristal parfait.

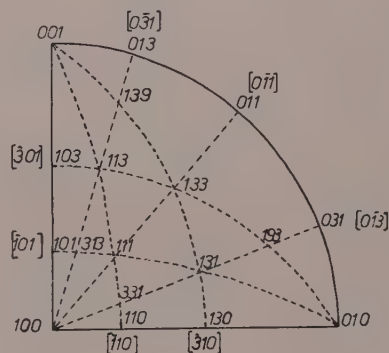


FIG. 3. — Projection stéréographique de la structure α .



FIG. 4. — Diagramme de Laue en retour d'un cristal parfait α .

TABLEAU I.

Valeurs des distances angulaires sur les différents axes de zone
passant par les 3 plans $(001)_\alpha$, $(100)_\alpha$, $(010)_\alpha$.

(100) α

[010]	[0 $\bar{2}$ 1]	[0 $\bar{1}$ 1]	[0 $\bar{1}$ 2]	[001]
100	100	100	100	100
901 3°41	312 22°39	311 14°07	221 29°29	310 9°13
301 10°53	212 32°03	211 20°40	121 48°31	210 13°40
201 16°05	112 51°23	111 37°02	142 66°09	110 25°56
302 21°02	236 61°59	122 56°28	163 73°35	230 36°07
101 29°59	124 68°14	133 66°10	021 90°	120 44°13
203 40°52	012 90°	144 71°40		130 55°35
102 49°05		011 90°		140 62°48
103 59°59				150 67°39
104 66°34				160 71°05
107 76°05				010 90°
001 90°				

(001) α

[010]	[130]	[120]	[110]	[320]	[210]
001	001	001	001	001	001
107 13°55	319 30°21	218 24°02	117 15°24	238 28°13	127 19°04
104 23°26	316 41°17	216 30°44	114 25°44	236 35°38	124 31°09
103 30°01	313 60°20	214 41°44	113 32°43	234 47°01	123 38°52
102 40°55	312 69°13	212 60°44	112 43°57	232 65°01	122 50°25
203 49°08	311 79°15	211 74°21	111 62°35	231 76°53	121 67°32
101 60°01	310 90°	210 90°	221 75°28	230 90°	241 78°19
302 68°58			110 90°		120 90°
201 73°54					
301 79°07					
901 86°19					
100 90°					

[310]	[410]	[510]	[610]	[100]
001	001	001	001	001
137 23°39	147 28°27	157 33°04	167 37°23	014 11°54
134 37°28	144 43°28	154 48°44	164 53°12	012 22°51
133 45°38	143 51°39	153 56°39	163 60°42	034 32°18
132 56°53	142 62°11	152 66°19	162 69°30	011 40°08
131 71°56	141 75°14	151 77°38	161 79°24	032 51°40
261 80°44	281 82°29	150 90°	160 90°	021 59°20
130 90°	140 90°			031 68°26
				061 78°49
				010 90°

(010) α

[001]	[102]	[101]	[201]	[301]	[401]	[701]	[100]
010	010	010	010	010	010	010	010
160 18°55	281 28°09	161 21°35	162 27°37	163 34°24	164 40°45	167 54°57	061 11°11
150 22°21	261 35°30	151 25°25	152 32°07	153 39°25	154 45°58	157 59°41	031 21°34
140 27°12	241 46°56	141 30°41	142 38°07	143 45°46	144 52°16	147 64°56	021 30°40
130 34°25	231 54°58	131 38°21	132 46°18	133 53°52	134 59°53	137 70°40	032 38°20
120 45°47	221 64°57	121 49°53	122 57°30	123 64°03	124 68°51	127 76°50	011 49°52
230 53°53	211 76°51	232 57°43	234 64°28	236 69°58	238 73°49	117 83°20	034 57°42
110 64°04	201 90°	111 67°09	112 72°20	113 76°19	114 79°03	107 90°	012 67°09
210 76°20		212 78°06	214 80°57	216 83°04	218 84°29		014 78°06
310 80°47		313 82°	316 83°56	319 85°22	104 90°		001 90°
100 90°		101 90°	102 90°	103 90°			

2. Phase β quadratique.

En ce qui concerne la structure β quadratique, déterminée par C. W. Tucker (1951), le problème est un peu différent, car cette phase de hautes températures ne peut être maintenue à température ordinaire. Il faut alors utiliser un alliage uranium-chrome à 1,4 atome % de Cr qui, par trempe depuis la phase β , permet le maintien de cette structure à 20°C. J. Thewlis (1952) a réalisé un diagramme de poudres de l'uranium à 720°C, c'est-à-dire en β ainsi qu'un diagramme de l'alliage à température ordinaire. Les paramètres trouvés dans les deux cas sont voisins et entraînent dans les calculs une différence, variable suivant les angles, mais n'excédant pas une minute.

U β à 720°C : $a = 10,759 \text{ \AA}$
 $c = 5,656 \text{ \AA}$

U-Cr à 20°C : $a = 10,590 \text{ \AA}$
 $c = 5,634 \text{ \AA}$

Tous les calculs ont été faits en prenant comme paramètres ceux de l'alliage. Il y a ici cinq plans principaux.

(001), (100), (110), (011), (111).

La détermination des angles entre les rangées et entre les plans se fait de la même manière

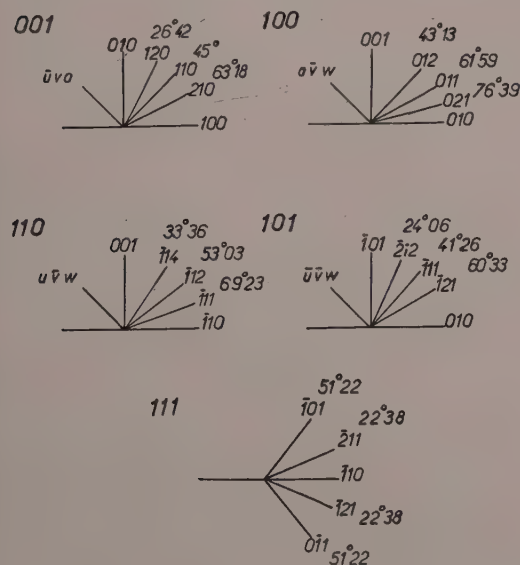


FIG. 5. — Valeurs des angles entre les axes de zone les plus importants des 5 plans principaux de la structure β .

Erratum : pour 101, au lieu de : $\bar{2}12$, lire : $\bar{2}1\bar{2}$.

que pour la phase α . Il suffit d'écrire que a est égal à b dans les formules.

La fig. 5 et le tableau II donnent les valeurs des angles entre les rangées et les distances angulaires, et la figure 6, la projection stéréographique. Les angles entre les rangées des plans (001) et (100) sont très voisins ; ceci étant dû au fait que a est sensiblement égal à $2c$.

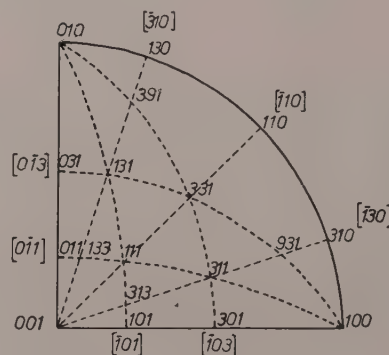


FIG. 6. — Projection stéréographique de la structure β .

3. Application : Étude cristallographique de la déformation plastique de l'uranium α .

En utilisant la méthode des lieux de pôles, R. W. Cahn (1953) a mis en évidence 4 familles de macles :

(130), (112), (121), \sim (172) (indices irrationnels),

et deux systèmes de glissement ; l'un très important : (010)-[100] et l'autre beaucoup moins (110) dont la direction n'a pas été déterminée. Ces données ont été obtenues sur des échantillons polycristallins, déformés soit par cyclage thermique, soit par traction de 1 à 2 %, ou compression allant jusqu'à 10 %.

L. T. Lloyd et H. H. Chiswick (1955) ont comprimé des monocristaux d'uranium α , et ont trouvé des résultats sensiblement différents : 3 systèmes de macles :

(130), \sim (172), \sim (176) (indices irrationnels)

et 2 systèmes de glissement : l'un très important (010) — [100] et l'autre moins : (011) dont la direction n'a pas été déterminée. Le problème de la déformation plastique de l'uranium est donc essentiellement complexe et dans une discussion ultérieure entre ces trois auteurs,

TABLEAU II.

Valeurs des distances angulaires sur les différents axes de zone passant par $(001)_\beta$ et $(100)_\beta$.

(001) β

[100]		[210]		[110]		[120]		[010]	
001		001		001		001		001	
013	10°03	126	11°13	113	14°05	216	11°13	103	10°03
012	14°54	124	16°34	112	20°37	214	16°34	102	14°54
011	28°01	123	21°38	111	36°57	213	21°38	101	28°01
021	46°47	122	30°45	221	56°23	212	30°45	201	46°47
031	57°56	121	49°57	331	66°06	211	49°57	301	57°56
041	64°50	362	60°44	441	71°38	632	60°44	401	64°50
071	74°58	241	67°12	771	79°15	421	67°12	701	74°58
010	90°	361	74°21	110	90°	631	74°21	100	90°
		481	78°08			841	78°08		
		120	90°			210	90°		

(100) β

[010]		[031]		[021]		[011]	
100		100		100		100	
701	15°02	913	32°28	812	25°56	711	16°54
401	25°10	613	43°40	612	32°57	411	27°58
301	32°04	513	48°53	412	44°12	311	35°22
201	43°13	413	55°04	312	52°22	211	46°47
101	61°59	313	62°21	212	62°47	111	64°50
102	75°06	213	70°45	112	75°35	122	76°47
103	79°57	113	80°06	124	82°41	133	81°06
001	90°	126	85°01	012	90°	011	90°
		013	90°				

[012]		[013]		[014]		[017]		[001]	
100		100		100		100		100	
721	21°24	731	26°55	941	26°09	871	42°10	410	14°02
521	28°45	631	30°32	841	28°55	771	46°	210	26°34
421	34°27	531	35°18	741	32°16	671	50°23	430	36°52
321	42°27	431	41°30	541	41°28	471	61°06	110	45°
221	53°55	331	49°43	441	47°52	371	67°32	340	53°08
342	61°21	231	60°32	341	55°50	271	74°34	120	63°26
121	69°59	362	67°02	241	65°39	171	82°09	130	71°34
142	79°41	131	74°14	382	71°15	071	90°	160	80°33
163	83°05	162	81°58	141	77°15			010	90°
021	90°	193	84°37	182	83°33				
		031	90°	041	90°				

sur les travaux de L. T. Lloyd et H. H. Chiswik (1956), R. W. Cahn maintient le système de glissement mineur (110), tout en admettant (011). Il maintient également les macles (112) et veut bien contester l'existence des macles (121). L. L. Lloyd et H. H. Chiswik, de leur côté, admettent le système de glissement mineur (110).

Ces désaccords entre différents auteurs, particulièrement confirmés dans l'étude de l'uranium, montrent bien la complexité du problème de la déformation plastique de ce métal. Ceci nous a incité à revoir ce problème. Des monocristaux d'uranium α , préparés à l'École des Mines, par J. Mercier, D. Calais et P. Lacombe (1958), en utilisant une technique nou-

velle, ont été tractionnés de 5 à 10 % environ et les éléments de la déformation ont été identifiés sur la projection stéréographique par la méthode des lieux de pôles.

La fig. 7 montre la micrographie d'un cristal après traction avec l'indication des glissements (010), des macles (130) et ($\bar{1}\bar{3}0$) et des bandes de déformation voisines du plan (100). La fig. 8 résume ces données en une projection stéréographique.

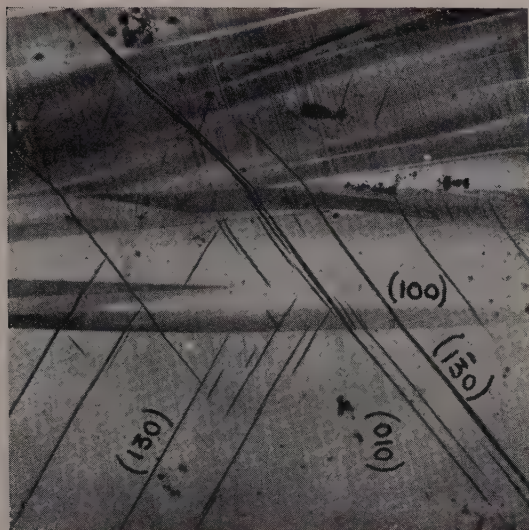


FIG. 7. — Micrographie d'un cristal après traction suivant l'axe de l'échantillon et indication des macles, des glissements et des bandes de déformation.

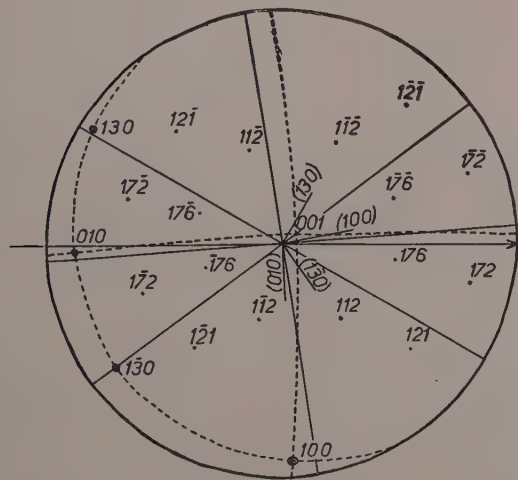


FIG. 8. — Projection stéréographique complète des éléments précédents.

Erratum : au lieu de : $\bar{1}76$, lire : $\bar{1}\bar{7}6$.

Dans cet exemple, le diamètre constituant le lieu de pôles passe seulement par un seul plan de macle et il n'y a pas d'indétermination. Mais il n'en est pas toujours ainsi.

Pour le cristal de la figure 9, la micrographie, après traction, indique deux familles de macles. Or nous constatons sur la projection stéréographique (fig. 10) que si l'un des lieux de pôles passe exactement par ($\bar{1}\bar{3}0$), l'autre lieu passe au voisinage de ($\bar{1}\bar{2}\bar{1}$) et ($\bar{1}\bar{7}2$).



FIG. 9. — Micrographie d'un cristal après traction suivant l'axe de l'échantillon et indication des macles.

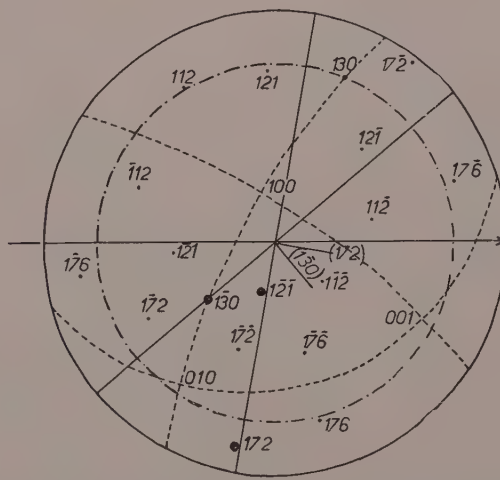


FIG. 10. — Projection stéréographique complète permettant d'indiquer les 2 familles de macles.

Erratum : au lieu de : $\bar{1}12$, lire : $\bar{1}\bar{1}2$.

Nous avons pu lever cette indétermination en calculant l'inclinaison de ces macles, par mesure du déplacement micrographique de celles-ci après polissage électrolytique. Nous prenons comme référence les macles $(1\bar{3}0)$ et nous calculons l'épaisseur de métal enlevé par polissage, d'après leur déplacement. Puis connaissant cette épaisseur et le déplacement de la deuxième famille, nous en déduisons leur inclinaison. Le cercle tracé sur la projection stéréographique de la figure 10 constitue le lieu de tous les plans ayant cette inclinaison. Nous constatons qu'il passe beaucoup plus près de (172) , que de $(1\bar{2}1)$. Aux erreurs d'expériences près, nous pouvons conclure que cette seconde famille de macles est (172) .

4. Conclusion.

Le calcul complet des angles entre les hyperboles et des distances angulaires permet la détermination de l'orientation des cristaux uniques d'uranium α et d'alliage uranium-chrome β , même lorsque ceux-ci sont très polygonisés.

Cette brève note donne un aperçu de la complexité de la déformation plastique de l'uranium α et du désaccord, existant jusqu'à ce jour, entre les différents auteurs. L'indétermination de la méthode des lieux de pôles peut être levée en calculant l'inclinaison des plans de macle sur la surface de l'échantillon. On peut identifier ainsi tous les éléments de la déformation plastique. Néanmoins il reste encore à prouver l'existence ou la non-existence des macles (121) et (176) .

BIBLIOGRAPHIE

- CAHN, R. W. (1953). — *Acta Metallurg.*, **1**, 49.
 CURIEN, H. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, **80**, 49.
 JACOB, C. W. et WARREN, B. E. (1937). — *J. amer. chem. Soc.*, **59**, 2588.
 LEHR, P. (1957). — 2^e thèse, Faculté des Sciences, Paris.
 LLOYD, L. T. et CHISWIK, H. H. (1955). — *J. Metals* **1206**.
 LLOYD, L. T. et CHISWIK, H. H. (1956). — *J. Metals*, **616**.
 MERCIER, J., CALAIS, D. et LACOMBE P. (1958). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **246**, 110.
 RUSSELL, R. B. (1953). — *J. metals*, **1190**.
 THEWLIS, J. (1952). — *Acta Crystallog.*, **5**, 790.
 TUCKER, C. W. (1951). — *Acta Crystallogr.*, **1**, 425.

Étude préliminaire des argiles oligocènes du Puy-en-Velay (Haute-Loire)

PAR V. GABIS,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.

Sommaire. — On peut observer au voisinage de Brives (Haute-Loire) une bonne coupe des argiles oligocènes du Bassin du Puy. Cette coupe montre deux séries d'argiles nettement tranchées : à la base, au contact du granite, des argiles versicolores très riches en éléments détritiques, formées d'illite et de kaolinite ; au-dessus, une série épaisse très homogène constituée d'illite pratiquement pure.

Le bassin du Puy-en-Velay appartient à l'ensemble des dépressions lagunaires ou lacustres du Massif Central, d'âge oligocène. Les sédiments déposés dans ce bassin sont variés, argiles, marnes souvent gypseuses, calcaires enfin. Nous nous proposons de donner ici les premiers résultats obtenus dans l'étude des argiles.

Description géologique de la série argileuse étudiée.

Les échantillons que nous avons étudiés proviennent d'une coupe située à l'Est du Puy, près de Brives, entre le mont Doue et le mont Brunelet.

A la base de la série, reposant sur le granite, nous trouvons des argiles bigarrées sableuses, épaisses de 30 m environ. Au sein de ces argiles essentiellement rouges, se détache nettement un banc d'argiles bleues de 2 m d'épaisseur (fig. 1).

Au-dessus de ce premier ensemble, se développe, sans aucune transition, une assise d'argiles grises plus ou moins bleutées, très fines, d'aspect uniforme, de 60 m d'épaisseur environ. On rencontre, cependant, de place en place, dans cette formation, des petits bancs, épais de 10 à 50 cm, plus durs que les argiles environnantes et faisant saillie sur les pentes. Un examen attentif montre qu'ils sont constitués de filonnets de calcite parfaitement cristallisée, alternant avec de l'argile grise.

Enfin, couronnant l'ensemble, nous trouvons le basalte des plateaux.

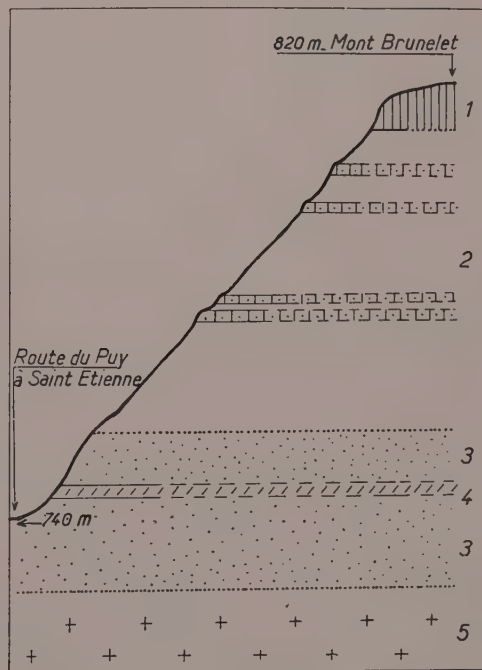


FIG. 1. — Coupe stratigraphique des argiles oligocènes de Brives.

1 : basalte des plateaux ; 2 : argiles grises avec niveaux à calcite ; 3 : argiles rouges ; 4 : argiles bleues ; 5 : granite.

Étude minéralogique.

A. — Argiles rouges et bleues de la série inférieure.

Une séparation sous l'eau, à l'aide d'un tamis de maille 40 μ , a montré que ces sédiments sont formés pour moitié environ d'un sable grossier (grains anguleux de quartz, de feldspaths alcalins et de plagioclases fortement altérés) associés à une argile fine.

L'étude aux rayons X des fractions fines rouges et bleues a fourni exactement les mêmes diffractogrammes, correspondant à de l'illite dioctaédrique, de la kaolinite et du quartz.

L'analyse thermique différentielle (fig. 2) a confirmé ces déterminations et l'identité des deux types d'argiles.

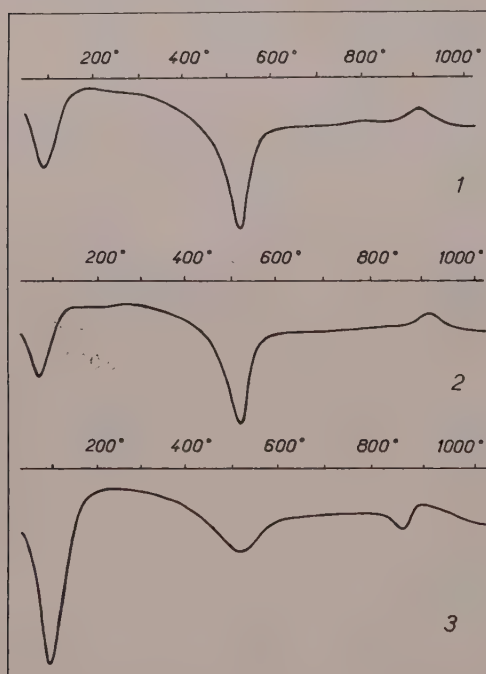


FIG. 2. — Courbes d'analyse thermique différentielle correspondant aux trois argiles étudiées.

1 : argile rouge ; 2 : argile bleue ; 3 : argile grise.

Pour préciser la composition des fractions fines des deux argiles, nous avons entrepris une étude chimique détaillée des deux échantillons, l'un rouge, l'autre bleu. Les résultats de l'analyse chimique globale sont donnés dans le tableau 1.

Le quartz a, d'autre part, été dosé par

rayons X, par la méthode de l'étalon interne (1). Il se présente dans les deux échantillons avec la même teneur, 11 %.

Les courbes thermogravimétriques sont également superposables et montrent pour ces argiles une teneur en eau de constitution égale à 7,2 %, compte tenu du quartz. Pour une illite pure, cette teneur serait voisine de 4,5 % ; pour la kaolinite elle serait égale à 14 %. Pour un mélange donné de ces deux argiles, la perte d'eau de constitution est intermédiaire entre ces deux valeurs.

A partir de ces données, nous avons pu établir que les deux échantillons avaient la même composition minéralogique :

illite.	63%	} en poids
kaolinite.	26%	
quartz.	11%	

TABLEAU 1.

Analyses chimiques globales des trois argiles étudiées.

Mlle C. RÜPPLI, analyste.

	ARGILE ROUGE	ARGILE BLEUE	ARGILE GRISE
SiO ₂	48,3	52,2	48,7
Al ₂ O ₃	25,9	24,9	21,5
Fe ₂ O ₃	5,5	4,9	5,3
FeO.	0,7	0,7	0,6
MgO.	1,5	1,5	3,7
CaO.	0,3	0,3	1,1
K ₂ O.	5,5	5,6	6,3
Na ₂ O.	0,5	0,5	0,3
TiO ₂	0,7	0,8	0,5
H ₂ O totale.	11,5	9,3	12,4
	100,4	100,7	100,4

En déduisant de l'analyse globale la part due au quartz et à la kaolinite de composition chimique fixe (SiO₂ 46,54 %, Al₂O₃ 39,50 %, H₂O 13,96 %), on a la composition chimique de l'illite. Nous l'avons vérifié, en établissant pour les deux échantillons, à partir des données ainsi obtenues, les formules structurales (tableau 2). Celles-ci s'avèrent être *exactement* celles d'une illite dioctaédrique. Il faut noter, à ce propos, que le nombre 2,00 trouvé pour les atomes en position hexacoordonnée aurait pu ne pas coïncider rigoureusement avec la valeur

(1) Méthode mise au point par F. Delbove au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Faculté des Sciences de Paris.

théorique 2, étant donné les erreurs expérimentales, et que seul le hasard est responsable de cet excellent accord.

TABLEAU 2.

Formules structurales des trois illites dioctaédriques étudiées, correspondant à la formule générale $X_nY_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$, avec $n < 1$.

	ILLITE DE L'ARGILE ROUGE	ILLITE DE L'ARGILE BLEUE	ILLITE DE L'ARGILE GRISE
Si. . .	2,93	3,26	3,51
Al. . .	1,07	0,74	0,49
(Si, Al) ..	4,00	4,00	4,00
Al.	1,13	1,21	1,23
Fe ⁺⁺⁺ . . .	0,48	0,41	0,30
Fe ⁺⁺ . . .	0,07	0,07	0,04
Mg.	0,26	0,25	0,42
Ti.	0,06	0,065	0,03
\bar{Y}	2,00	2,00	2,02
K.	0,82	0,79	0,61
Na	0,11	0,11	0,05
Ca	0,03	0,03	0,09
\bar{X}	0,96	0,93	0,75

Ces deux argiles rouges et bleues sont donc minéralogiquement identiques et chimiquement très voisines. La couleur rouge ou bleue ne traduit aucune différence notable de composition. Sa signification, toutefois, reste inconnue.

Par ailleurs, les illites de ces argiles sont remarquables par leur haute teneur en aluminium tétracoordonné et par la saturation presque complète des sites atomiques entre les feuillet. Ces illites sont donc à rapprocher de la muscovite.

B. Argiles grises de la série supérieure.

Ces argiles ne comportent pas de fraction grossière, supérieure à 40 μ .

L'examen aux rayons X n'a révélé que la présence d'une seule espèce minérale, l'illite. Il n'y a ni quartz ni calcite, sauf à certains niveaux, où l'on trouve des lits de calcite très bien cristallisée, de 1 à 2 mm d'épaisseur, nettement délimités, liés peut-être à un bref changement dans les conditions de sédimentation.

L'analyse thermique différentielle a fourni une courbe typique d'illite (fig. 2).

A la thermobalance, nous avons obtenu une courbe dont l'allure correspond à celle de l'illite, avec toutefois, une perte d'eau de constitution légèrement supérieure (5 %) à ce qu'elle aurait dû être pour de l'illite pure.

A partir de l'analyse chimique globale de cette argile (tableau 1), nous avons calculé la formule structurale de l'illite. Nous avons ainsi trouvé 2,04 atomes en position octaédrique, valeur légèrement trop forte pour une illite dioctaédrique.

Les données de l'analyse thermogravimétrique et de l'analyse chimique nous ont fait alors songer à la présence possible d'un peu de kaolinite, par analogie avec les argiles de la série inférieure, mais en trop faible quantité pour être décelée par rayons X.

Dans cette hypothèse, considérant la perte d'eau de constitution, nous avons calculé une teneur en kaolinite égale à 7 % en poids.

De l'analyse chimique globale, en soustrayant la part due à la kaolinite, nous avons déduit la composition chimique de l'illite. Ensuite, nous avons calculé la formule structurale de cette dernière (tableau 2). Cette fois, elle concorde mieux avec celle d'une illite dioctaédrique. Ce résultat semble ainsi confirmer l'hypothèse sur la présence de kaolinite.

Cette illite apparaît moins riche en aluminium tétracoordonné que celles de la série inférieure, mais comporte davantage de magnésium hexacoordonné.

Conclusion.

Ainsi, nous sommes en présence de deux séries d'argiles bien distinctes, qui paraissent traduire des conditions de sédimentation différentes. A la base, des dépôts d'argiles sableuses comprenant illite, kaolinite, quartz et feldspaths, qui semblent liés à une sédimentation agitée avec apports détritiques. Au-dessus, une série monotone d'argiles illitiques qui suggèrent une sédimentation très calme.

D'autre part, on peut noter une similitude très nette entre ces argiles de Brives et celles de Salins (Cantal) (J. Jung, 1954). Dans ces deux gisements, la présence d'illites à peu près pures est un fait remarquable. Il nous reste à découvrir le mécanisme intime de formation de ces argiles.

BIBLIOGRAPHIE

JUNG, J. et al. (1954). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 77, 1231.

Bulletin de Minéralogie, 1958.

Étude minéralogique de quelques argiles des séries primaires du Tassili N'Ajjer et du Fezzan (Sahara central)

PAR A. OBERLIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

ET J.-M. FREULON,

Centre de Recherches sahariennes, Paris.

Sommaire. — Des échantillons d'argile provenant du Sahara central ont été étudiés au microscope électronique. Le faciès de la kaolinite se relie aux conditions de dépôt : les particules bien formées sont d'origine continentale, les particules à contours peu nets correspondent à un milieu marin.

Les argiles étudiées, récoltées au cours de plusieurs missions au Sahara central (J.-M. F., 1951-1954, et A. O., 1955) proviennent toutes des séries du Paléozoïque inférieur du « Tassili n'Ajjer et du Fezzan (fig. 1).

Elles ont été recueillies dans deux ensembles stratigraphiques bien distincts :

1° dans la série appelée *Grès inférieurs* et attribuée au *Cambro-Ordovicien*. Les échantillons ont été récoltés :

— dans de grandes lentilles d'argiles blanches ou grises localisées au sommet des grès massifs de la partie inférieure de la série et pouvant jalonner une vieille surface d'érosion du Cambrien (n° 26, n° 27 et n° 34, Djanet) ;

— dans des lentilles d'argiles sableuses vertes, intercalées au milieu des grès à Tigillites de la partie supérieure de la série (n° 24, échantillon de l'oued Ouan Aletes) ;

— dans les niveaux argileux des séries terminales du Cambro-Ordovicien (n° 40, échantillon de l'oued Iddo, et n° 86, échantillon d'Ireladen, au nord de Rhat) ;

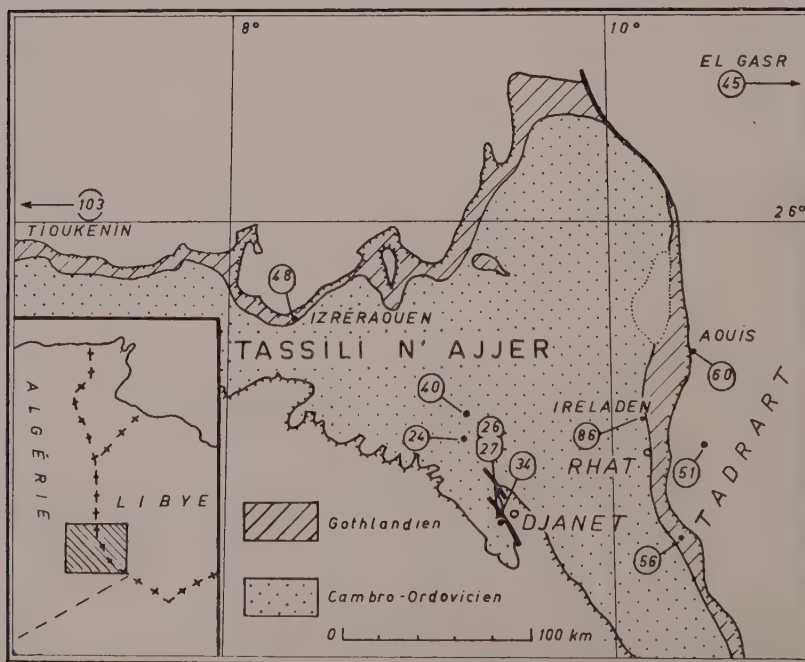


FIG. 1. — Situation géographique des prélèvements.

2° dans la série des argiles à *Graptolites* du Gothlandien. Les échantillons ont été récoltés :

— dans la partie inférieure de la série, formée essentiellement par les argiles à *Diplograptidés* du Llandovery (n° 61, échantillon de Tioukenin (Mouydir, est du Tassili n'Ajjer) ; n° 48, échantillon d'Izéraouen (sud du Fadnoun) ; n° 45, échantillon de Bir el Gasr (Fez-zan) ; n° 56, échantillon de l'oued Aerdar, au sud de Rhat ; n° 84, échantillon de Anou In Azaoua (SO du Tassili n'Ajjer) ;

— dans le dernier niveau marin du Gothlandien (Ludlow probable) : n° 60, échantillon de l'oued Aouis (nord de Rhat) ;

— enfin, dans des lentilles d'argiles blanches intercalées au milieu de la série de grès continentaux qui terminent le Gothlandien : n° 51, échantillon du Tadrart, à la hauteur de Rhat.

Comme pour l'étude des argiles des Grès de Nubie (A. Oberlin, J. M. Freulon et J. P. Le-franc (1958), la nature minéralogique de chaque échantillon a été déterminée à l'aide des rayons X et de l'analyse thermique différentielle par G. SABATIER.

De même (*loc. cit.*), le faciès de ces prélèvements a été étudié au microscope électronique (A. O.).

Les argiles étudiées sont constituées d'un mélange de kaolinite et d'illite à l'exception des argiles de Djanet.

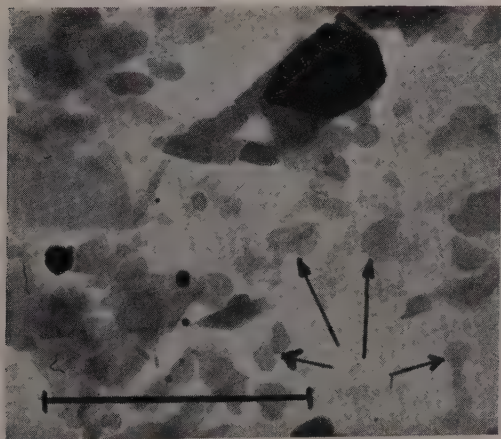


FIG. 2. — Particules mal formées (n° 48).

Les faciès observés sont de deux types :

1° La forme normale de la kaolinite en plaquettes pseudo-hexagonales (*loc. cit.*) est représentée dans les échantillons n°s 26, 27, 84 et 51.

2° Dans la majeure partie des autres échantillons examinés, la kaolinite est composée de particules très mal formées où ne subsiste que le souvenir des plaquettes pseudo-hexagonales. Les fragments restent polyédriques mais sont irréguliers (voir flèches sur la figure 2).

Comme dans les argiles des Grès de Nubie, on peut observer fréquemment des particules qui s'enroulent en tube (flèches sur la figure 3).

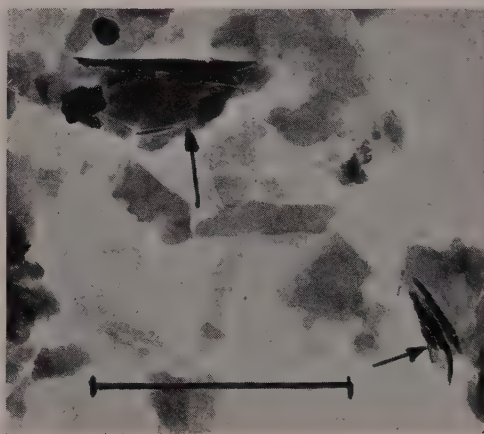


FIG. 3. — Particules mal formées et enroulées (n° 60).

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau ci-après, comparable à celui présenté pour les argiles des Grès de Nubie. Chaque échantillon est repéré par un numéro et par la désignation du lieu de prélèvement (première colonne). La détermination de la nature du minéral (deuxième colonne) est indiquée en plaçant en premier le minéral dont le pourcentage est le plus élevé. Dans la troisième colonne, nous n'avons décrit que la kaolinite, sans tenir compte de la forme des particules d'illite.

Les résultats ont été indiqués en séparant la grosse fraction de centrifugation (particules supérieures à $2\ \mu$) et la fraction fine. Les volumes approximatifs de l'argile passée en suspension dans l'une ou l'autre fraction sont également indiqués.

L'étude minéralogique de ces argiles montre que celles-ci peuvent se grouper en plusieurs ensembles homogènes :

— Un premier groupe comprend les argiles de la partie inférieure du Cambro-Ordovicien (échantillons de Djanet) : argiles formées presque exclusivement par la kaolinite, en pla-

Étude minéralogique des argiles.

ÉCHANTILLON	NATURE DE L'ARGILE	EXAMEN AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE (Résultats pour la kaolinite)	
		Fraction supérieure à 2 μ	Fraction inférieure à 2 μ
N° 34 DJANET	Kaolinite pure	Plaquettes très mal formées	Plaquettes très mal formées
N° 26 DJANET	Kaolinite Illite faible	Plaquettes très bien formées	Plaquettes bien formées
N° 27 DJANET	Kaolinite Illite faible	Plaquettes bien formées	Plaquettes bien formées Fraction peu abondante
N° 24 OUED OUAN ALETES	Kaolinite Illite	Plaquettes bien formées Fraction peu abondante	Plaquettes bien formées Tubes 50 %
N° 40 OUED IDDO	Illite (en majeure partie) Kaolinite		Plaquettes bien formées
N° 86 IRELADEN	Illite Kaolinite		Plaquettes mal formées
N° 103 TIOUKENIN	Kaolinite	Plaquettes très mal formées	Plaquettes très mal formées
N° 48 IZRERAOUEN	Kaolinite Illite	Plaquettes mal formées Fraction peu abondante	Plaquettes mal formées
N° 45 EL GASR	Kaolinite Illite	Plaquettes bien formées Tubes 60 %	Plaquettes moyennement bien formées Fraction peu abondante
N° 56 OUED AERDAR	Illite Kaolinite	Plaquettes bien formées Fraction peu abondante	Plaquettes très mal formées
N° 84 IN-AZAOUA	Kaolinite Peu d'illite	Moyenne des plaquettes bien formées	Plaquettes bien formées
N° 60 AOUIS	Illite (en majeure partie) Kaolinite	Plaquettes mal formées Fraction peu abondante	Plaquettes très mal formées Plaquettes très minces Tubes 80 %
N° 51 TADRART	Kaolinite Illite	Plaquettes très bien formées	Plaquettes très bien formées

quettes hexagonales très bien formées ⁽¹⁾, ceci s'accorde avec les conditions probables de dépôt, les argiles en question résultant vraisemblablement d'un lessivage de formations continentales lors d'une phase d'émersion.

— Le deuxième groupe englobe les argiles de la partie supérieure du Cambro-Ordovicien et de la majeure partie du Gothlandien, argiles

provenant toutes de formations indiscutablement d'origine marine. Ces conditions de formation et de dépôt coïncident toujours avec un faciès particulier de la kaolinite : plaquettes hexagonales le plus souvent de très petite taille et toujours très mal formées.

— Enfin, les argiles de la fin du Gothlandien (échantillon du Tadrart), intercalées dans une série continentale qui présente des analogies avec les Grès de Nubie, se caractérisent elles

(1) A l'exception cependant de l'échantillon n° 34.

aussi par des plaquettes hexagonales très bien formées et de grande taille.

Ainsi, tandis que l'absence ou la présence d'illite semble bien résulter des conditions

de sédimentation (G. Millot, 1950), le faciès de la kaolinite (observable au microscope électronique) refléterait également d'une manière fidèle les conditions de dépôt.

BIBLIOGRAPHIE

MILLOT, G. (1950). — Thèse, Faculté des Sciences, Nancy.
OBERLIN, A., FREULON, J.-M. et LEFRANC, J.-P.

(1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 1.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 189-94.

Propriétés de la stainiérite

PAR J. ORCEL, S. HÉNIN et S. CAILLÈRE,
Laboratoire de Minéralogie du Muséum, Paris.

Sommaire. — La stainiérite est un hydroxyde de cobalt auquel on a attribué des formules voisines de Co_2O_3 , H_2O . L'étude du comportement au chauffage, complétée par des examens à l'aide des rayons X, conduit à lui attribuer la formule $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Ce minéral est présent dans le gisement de Bou Azzer.

Remarques sur la nomenclature des divers hydroxydes de cobalt.

Les gîtes de cobalt sont particulièrement rares et il s'ensuit que les minéraux cobaltifères sont assez peu connus. Recherchant dans des échantillons de la mine de Bou Azzer (Maroc) des silicates cobaltifères, nous avons remarqué des concrétions noires scoriacées qui se trouvaient dans la collection du Muséum. Notons que, dans ce gisement, J. Burghelle (1935) avait déjà signalé l'existence d'une hétérogénite présentant un faciès similaire; aussi en avons-nous entrepris l'étude. L'examen à l'aide des rayons X de ce matériel a donné un diagramme s'apparentant nettement à celui de la stainiérite, récoltée dans la mine de cuivre de Kadjilangwe (Congo belge) par L. de Leenher (1938) qui lui attribue la formule $3\text{Co}_2\text{O}_3, 4\text{H}_2\text{O}$.

Toutefois le diagramme du minéral de Bou Azzer présente des raies élargies affectant presque l'aspect d'un halo indiquant qu'il est beaucoup moins bien cristallisé que l'échantillon de comparaison.

Cette différence nous a amenés à faire une étude plus poussée du matériel de Bou Azzer afin de vérifier son identification (Orcel, Hénin, Caillère, 1958). La composition chimique est donnée dans la colonne 1 tandis que celle de la stainiérite de comparaison figure dans la colonne 2.

	1		2
CoO	70	Co_2O_3	83,54
SiO_2	1,35		»
Al_2O_3	1		»
Fe_2O_3	3,30		0,63
Cr_2O_3	0,20		»
MnO	0,35		»
TiO_2	0,05		»
CuO	0,10		0,92
MgO	1,40		»
CaO	0,85		0,88
H_2O^-	4		$\pm 11,97$
H_2O^+	17	résidu	1,66
	99,60		99,60

(1) Minéral de Bou Azzer, analyse de M. Patureau.

(2) Stainiérite de Kadjilangwe (Congo belge), analyse de V. Cuvelier.

On constate, compte tenu de l'eau, que les deux substances ont des teneurs en Co_2O_3 assez voisines; toutefois le minéral de Bou Azzer se présente comme un peu moins pur. Ceci vient donc confirmer le résultat obtenu à l'aide des rayons X.

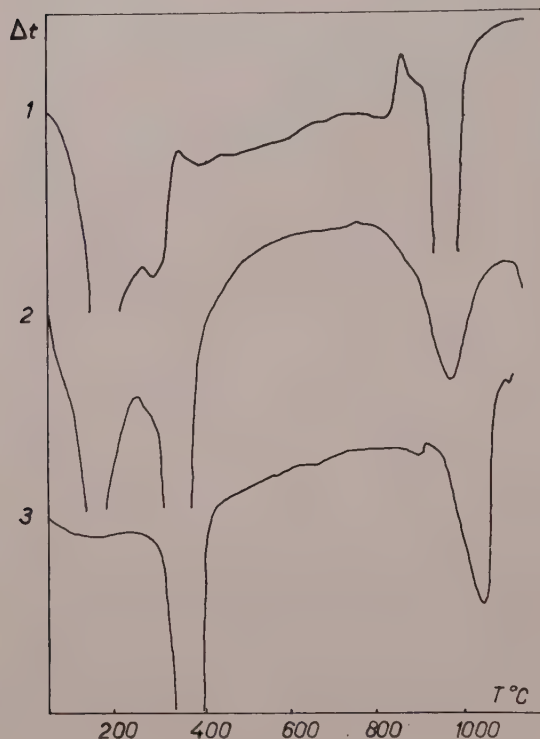


FIG. 1. — Courbes thermiques différentielles. 1 : hétérogénite du Katanga, n° 122.207 ; 2 : stainiérinite de Bou Azzer, Maroc, Gi 4671 ; 3 : stainiérinite de Kadjilangwe, Congo belge, n° 139.346.

Nous avons effectué l'analyse thermique différentielle de ces minéraux (fig. 1) et constaté qu'ils se caractérisaient l'un et l'autre par un phénomène endothermique marqué vers 275°, pour la stainiérinite de Kadjilangwe, courbe 3, et pour celle du Maroc, courbe 2.

Par contre, les deux diagrammes font apparaître un phénomène très important et de même nature vers 900°. Enfin la courbe de l'échantillon de Bou Azzer présente en outre un phénomène endothermique à basse température caractéristique des hydroxydes mal cristallisés.

L'étude thermopondérale (fig. 2) met en évidence des pertes de poids vers 250° et

900°. De plus l'échantillon marocain, courbe 2, renferme 9 % d'eau hygroscopique. Les variations de poids entre chaque intervalle de température sont assez différentes; mais, si

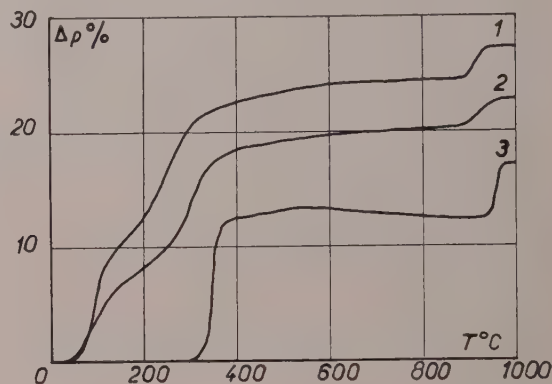


FIG. 2. — Courbes thermopondérales. 1 : hétérogénite du Katanga, n° 122.207 ; 2 : stainiérinite de Bou Azzer, Maroc, Gi 4671 ; 3 : stainiérinite de Kadjilangwe, Congo belge, n° 139.346.

on tient compte des impuretés, on constate que celles-ci sont du même ordre de grandeur en ce qui concerne l'accident à 250°. Il en est de même pour celui enregistré à 900°. Enfin l'examen de ces diagrammes montre que le minéral mal cristallisé perd du poids progressivement jusqu'à 800°; par contre le corps bien cristallisé reprend environ 0,8 % de son poids entre 550° et 900° (courbe 3). Il y a là un phénomène qui ne pouvait guère s'interpréter qu'en imaginant une réoxydation de l'oxyde de cobalt restant après déshydratation. Ces différences de comportement conduisaient à étudier l'oxyde formé lors du départ de l'eau.

Mais le diagramme de rayons X du produit initial posait déjà un problème. En effet, on ne peut ni le rattacher à celui de la goéthite, ni à celui de la lépidocrocite. Par contre il présente de grandes analogies avec ceux de la brucite et de la pyrochroïte comme le montre le tableau de la page 191.

On est amené ainsi à se demander si la formule exacte de la stainiérinite n'est pas $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Or pour trancher entre les diverses possibilités nous avons établi la liste des pertes de poids corrigées en tenant compte des impuretés pour chacun de ces minéraux. Nous les avons comparées avec les résultats des calculs effectués à partir des hypothèses suivantes :

	Pertes de poids en %
I. $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoO} + \text{H}_2\text{O} \dots\dots$	19,35
II. $3\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \dots$	13,60
III. $2\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 \dots$	10,75
IV. $\text{Co}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CoO}_2 + \text{H}_2 \dots\dots\dots$	2,15
V. $2\text{CoOOH} \rightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \dots\dots$	9,75
VI. $6\text{CoOOH} \rightarrow 2\text{Co}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{O} \dots$	12,70

Si l'on cherche dans ce tableau l'hypothèse conduisant à des valeurs correspondant aux déterminations expérimentales qui sont de 13,35 % pour le minéral de Bou Azzer et 13,80 % pour celui du Congo belge, on est amené à choisir l'hypothèse II. Il est d'ailleurs facile de vérifier cette conclusion en examinant les diagrammes de rayons X effectués sur les oxydes résultant de la déshydratation. L'expérience montre que ces diagrammes présentent des analogies très nettes avec ceux de la magnétite, comme l'avaient déjà constaté Billiet et Vandendriessche.

Il faut toutefois remarquer que les hypothèses III et VI auraient conduit à des résultats assez voisins quoique en moins bon accord puisqu'elles mettent en jeu des pertes d'eau de 12,70 et 10,75 %.

Il reste à expliquer l'importance de la seconde perte de poids. Expérimentalement elle est de 3,15 % et 3,97 % respectivement pour les

minéraux marocain et congolais. Partant de Co_3O_4 on pourrait s'attendre à obtenir CoO , ce qui correspondrait à une perte de poids de 6,62 %, soit environ deux fois les quantités mesurées.

L'examen aux rayons X des produits noirs recueillis après refroidissement à l'air de l'hydroxyde préalablement calciné à 1000° donne le même diagramme que celui des poudres chauffées à 500° seulement. Il faudrait donc admettre que la perte d'oxygène à 900° ne s'accompagne pas d'un changement de structure, ce qui est peu vraisemblable. Effectivement, si on a soin de placer dans un tube fermé la substance calcinée à 1000° et de refroidir brusquement, on obtient une poudre brun verdâtre qui donne un diagramme voisin de celui du périclase.

On est donc amené à admettre comme mécanisme une transformation correspondant à l'équation :



Dans l'hypothèse retenue (II), ce résultat est en accord avec le mécanisme de déshydratation supposé. Toutefois le calcul de la perte de poids et l'analyse de la poudre brun verdâtre conduisent à une formule du type $\text{CoO}_{1,13}$.

LÉPIDOCROCITE (1)		GOETHITE (1)		BRUCITE		STAINIÉRITE			
						CONGO		MAROC	
d en Å	Intensité	d en Å	Intensité	d en Å	Intensité	d en Å	Intensité	d en Å	Intensité
6,25	10	5	2	4,75	6	4,50	10	4,50	10 floue
		4,6	4						
		4,18	10						
		3,36	3						
3,29	9	2,98	2	2,73	1	2,65	1	2,65	1 floue
		2,69	8						
		2,57	2						
2,46	7	2,47	2	2,36	7	2,27	7	2,30	6 floue
		2,45	8						
		2,25	3						
		2,18	5						
2,08	2	2	1						
1,93	7	1,91	2	1,79	7	1,80	7	1,86	6 floue
		1,80	4						

(1) D'après J. Garrido. Tables pour la détermination des minéraux à l'aide des rayons X, Lisbonne, 1953.

Ce n'est pas là un fait exceptionnel et l'on sait que les protoxydes de fer présentent souvent une composition anormale quand on ne les prépare pas avec des précautions spéciales.

Pour vérifier l'existence de cette transformation et de sa réversibilité nous avons effectué l'analyse thermique différentielle d'un échantillon de stainiérîte en le chauffant jusqu'à 1 000° (fig. 3). Nous avons alors laissé refroidir

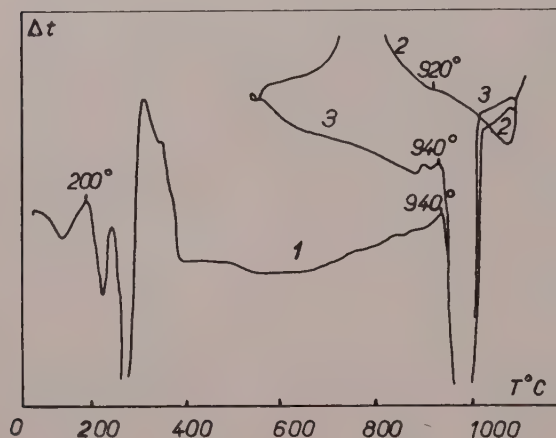


FIG. 3. — Courbes thermiques différentielles d'une stainiérîte de synthèse. 1 : chauffage de 20 à 1 000°; 2 : refroidissement de 1 000° à 400°; 3 : chauffage de 400° à 1 000°.

l'appareil chargé en enregistrant la courbe 2. Vers 400° on a repris le chauffage afin de revenir à la température de 1 000° (courbe 3). On constate alors qu'au cours du refroidissement il apparaît un phénomène exothermique très intense qui, bien qu'un peu décalé au point de vue des températures, est la réplique de l'accident endothermique de 900° enregistré sur la courbe lors du chauffage (courbe 1). La courbe 3 vient confirmer cette interprétation, car elle présente exactement à 900° un phénomène endothermique qui est la répétition de celui noté à la même température sur la courbe 1.

Ainsi la réduction de l'oxyde de cobalt vers 900° est parfaitement réversible bien que l'on ait pu craindre que la substance tassée dans un godet n'ait pas été suffisamment en contact avec l'atmosphère pour revenir rapidement à son état d'oxydation initial.

La thermobalance (fig. 4) met également en évidence la réversibilité de la perte d'oxygène, la substance préalablement chauffée à 1 000° reprenant brusquement au refroidissement vers

900° une quantité d'oxygène rigoureusement égale à celle perdue par chauffage.

Enfin, pour confirmer l'état du cobalt dans cet hydroxyde, nous avons effectué le dosage de cet élément dans une stainiérîte préparée au laboratoire et dans l'échantillon de Kadji-langwe.

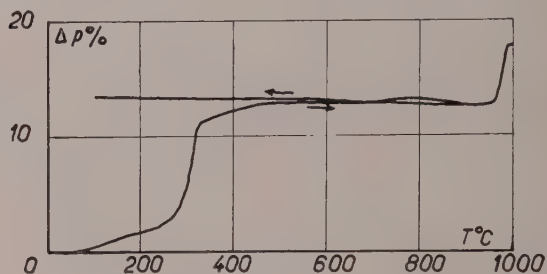


FIG. 4. — Courbe thermopondérale d'une stainiérîte (chauffage et refroidissement) montrant la réversibilité de l'accident se produisant vers 900°.

Le produit artificiel a été identifié comme les produits naturels par l'examen à l'aide des rayons X et les méthodes thermiques.

Les échantillons ont été attaqués à l'ébullition par SO_4H_2 concentré; le cobalt est passé en solution qui a pris une couleur rose caractéristique de l'ion Co^{++} . Le pouvoir réducteur a été déterminé par action sur une solution de sulfate cérique en présence de complexon III.

J. Esquevin, qui a effectué ces analyses, a obtenu les résultats suivants :

ÉCHANTILLONS	Co^{++} trouvé en %	Co^{++} calculé en %
Artificiel	61,2	63,4
Naturel Bou Azzer Gi 4671	54,2	55,0

Ils confirment que l'on se trouve en présence de cobalt divalent dans la stainiérîte.

On peut donc dire que le minéral de Bou Azzer est une stainiérîte et que cette espèce a pour formule $\text{Co}(\text{OH})_2$. Par chauffage elle se décompose en donnant un oxyde à structure de spinelle de formule légèrement variable, mais voisine de Co_3O_4 , qui, calciné dans l'air, se réduit vers 900° en protoxyde ayant la structure du périclase.

Examen comparé des stainiérites, trieuites, mindigite, hétérogénite.

Les minéralogistes ont décrit dans divers gisements, et en particulier au Katanga, toute une série d'hydroxydes de cobalt, plus ou moins purs.

Nous résumerons brièvement leurs caractéristiques.

que quelques halos larges cependant situés à la même équidistance que les raies intenses des minéraux bien cristallisés.

La courbe thermique différentielle (courbe 1, figure 1), de l'hétérogénite présente un phénomène endothermique très important à 100°, correspondant au dégagement de l'eau adsorbée confirmant le caractère amorphe de cette substance.

Noms	Couleur	Composition	Gisements	Caractères optiques
Hétérogénite (Frentzel, 1872)	Noir brun	Hydroxydes cobaltiques	Schneeberg	Amorphe
Lubumbaschite	Noire		Nouvelle-Calédonie, Katanga	
Mindigite (de Leenheer, 1936)	Brun noir	Hydroxyde de Co avec Cu	Katanga	Anisotrope
Trieuite (de Leenheer, 1935)	Noir	Hydroxyde cobaltique riche en Cu	Katanga	Amorphe
Stainiérite (Schoep et Cuvelier, 1929)	Noir brillant	Hydroxyde cobaltique	Katanga, Swansea	Opaque

Ces échantillons sont représentés dans la collection du Muséum.

On a de plus signalé l'existence des espèces suivantes :

Wincklerite, Breithaupt 1872 ; Heubachite, Sandberger 1876.

Transvaalite, Mac Ghie et Clark 1890 ; Schulzénite, Martens 1895.

Boodtite, de Leenheer 1936.

D'après Cooke et Doan, il semblerait nécessaire de considérer l'hétérogénite et la stainiérite comme deux faciès extrêmes d'une même espèce, caractérisés par leur degré de cristallinité, le premier étant amorphe et l'autre bien cristallisé.

Que penser des autres types décrits ?

Nous avons cru utile d'examiner les espèces dont nous possédons des spécimens ; elles proviennent toutes du Katanga.

L'hétérogénite n° 122.207, les trieuites, n° 139.347 et 139.348, ainsi que la mindigite, n° 139.349 ont été étudiés à l'aide des rayons X. Une courbe thermique différentielle a pu être tracée seulement avec l'hétérogénite, car nous ne disposions pas d'une quantité suffisante des autres échantillons.

Les rayons X montrent de toute évidence que la mindigite ainsi que l'une des trieuites (n° 139.347) sont à rapprocher de la stainiérite, les diagrammes étant presque identiques. Quant à l'hétérogénite et au second échantillon de trieuite (n° 139.348), il s'agit de produits presque amorphes. Sur les diagrammes on ne discerne

Cependant un léger accident de même nature à 250° indique soit un début de cristallisation, soit qu'une fraction du produit est organisée. Vers 780° un phénomène exothermique est attribuable à une reprise d'oxygène, alors qu'un grand crochet endothermique à 900° traduit la réduction conduisant à la formation de protoxyde. Ce diagramme thermique confirme donc les conclusions déduites de l'étude à l'aide des rayons X et est en accord avec les observations de Cooke et Doan. Le diagramme thermopondéral corrobore cette conclusion, la fraction bien cristallisée ne représente que quelques pour-cent de l'ensemble (courbe 1, figure 2).

Ainsi il semble bien qu'il n'existe qu'un type d'hydroxyde de cobalt de formule $\text{Co}(\text{OH})_2$, présentant deux faciès extrêmes, l'un amorphe, l'autre bien cristallisé, et tous les intermédiaires.

D'ailleurs l'examen optique fait apparaître dans un même échantillon des plages caractéristiques à texture lamellaire noyées dans une masse quasi isotrope. Il est évident que la composition des produits est d'autant moins bien définie que la cristallinité est moins développée. Toutefois dans ce dernier cas on ne peut affirmer que certaines impuretés telles que le cuivre, le fer et le manganèse ne soient pas au moins, en partie, substituées au cobalt.

D'un point de vue physicochimique, cette conception admettant l'existence du cobalt divalent est plus logique que la précédente basée sur celle du cobalt trivalent.

On sait en effet que ce cation fortement oxydant est très instable et n'existe que dans les milieux ayant un très bas pH. Sa présence dans la zone supergène est donc très improbable. Au point de vue minéralogique on est amené à proposer la suppression des termes de trieuite et mindigite. Celui d'hétérogénite pour-

rait aussi être remplacé par celui de stainiérîte amorphe.

Mais il est souhaitable que les autres espèces signalées soient réétudiées car il est vraisemblable qu'elles sont également constituées par de la stainiérîte seule ou associée à d'autres minéraux.

BIBLIOGRAPHIE

- BURGHELLE, J. (1935). — *Notes Mém. Serv. Mines, Maroc*, n° 36, 59 p.
 FRENTZELL, J. (1872). — *Pr. Chem.*, 5, 404.
 LEENHEER, L. DE (1935). — *Natuurwetensch. T. Belg.*, 17, 91.
 LEENHEER, L. DE (1936). — *Ann. Serv. Min. Com. Spec. Katanga*, 6, 35.

- LEENHEER, L. DE (1938). — *Centralbl. f. Min., Abt. A*, n° 9, 281.
 ORCEL, J., HÉNIN, S. et CAILLÈRE, S. (1958). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 246, 792.
 SCHOEP, A. et CUVELIER, V. (1929). — *Bull. Soc. belge Géol.*, 29, 74.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
 (1958). LXXXI, 194-200.

Dispersion secondaire du tungstène et de l'arsenic en sol résiduel

Cas particulier du filon de la Bertrande-Limousin

PAR C. GRANIER,
 B. R. G. G. M., Paris.

Sommaire. — Les résultats des prospections géochimiques qui ont été effectuées sur un filon minéralisé en wolfram, scheelite et mispickel, dans le secteur de la Bertrande, Haute-Vienne, montrent qu'il est possible dans certains cas, d'effectuer une prospection géochimique du tungstène, en analysant les sols pour l'arsenic.

L'application des méthodes d'analyse microchimique aux problèmes particuliers des dispersions des éléments en traces dans les roches, les sols, les végétaux et les eaux, a conduit à l'apparition d'une branche nouvelle de prospection minière, appelée prospection géochimique.

L'essor croissant de ces techniques de prospection basées sur de puissants moyens analytiques, met à la disposition des prospecteurs comme des chercheurs une somme toujours plus grande de résultats.

Mais à l'heure actuelle, l'étude scientifique du cycle géochimique est bien plus souvent

axée sur les phases primaires à dynamique hypogène que sur les dispersions secondaires à dynamique supergène, qui intéressent principalement le prospecteur géochimiste.

Nous nous proposons, ici, d'exposer les résultats d'essais sur la dispersion secondaire du tungstène et de l'arsenic en prenant un exemple concret.

Nous avons porté notre choix sur une étude particulièrement typique, celle du filon de la Bertrande, situé en Limousin, au voisinage immédiat de Saint-Sulpice-Laurière, filon de quartz minéralisé irrégulièrement en wolframite, scheelite et mispickel.

Sa présence avait été pressentie à la suite de la découverte de roulantes minéralisées.

Il a été reconnu postérieurement aux prospections dont nous allons parler sur environ 250 m, sa puissance est de l'ordre de 50 à 80 cm et son pendage est subvertical. Les terrains encaissants sont essentiellement formés par des gneiss.

La recherche des auréoles de dispersion secondaire a été effectuée dans l'horizon A₁

du sol autochtone résultant de l'altération superficielle des gneiss encaissants.

Un profil pédologique met en évidence une abondante litière de produits végétaux en voie d'altération, un horizon A₁ d'une vingtaine de centimètres, le tout reposant sur un matériel parental, formé essentiellement de gneiss altérés, d'épaisseur variable ; ceci nous permet de classer ce sol dans le groupe AC.

Une première étude, implantée en l'absence

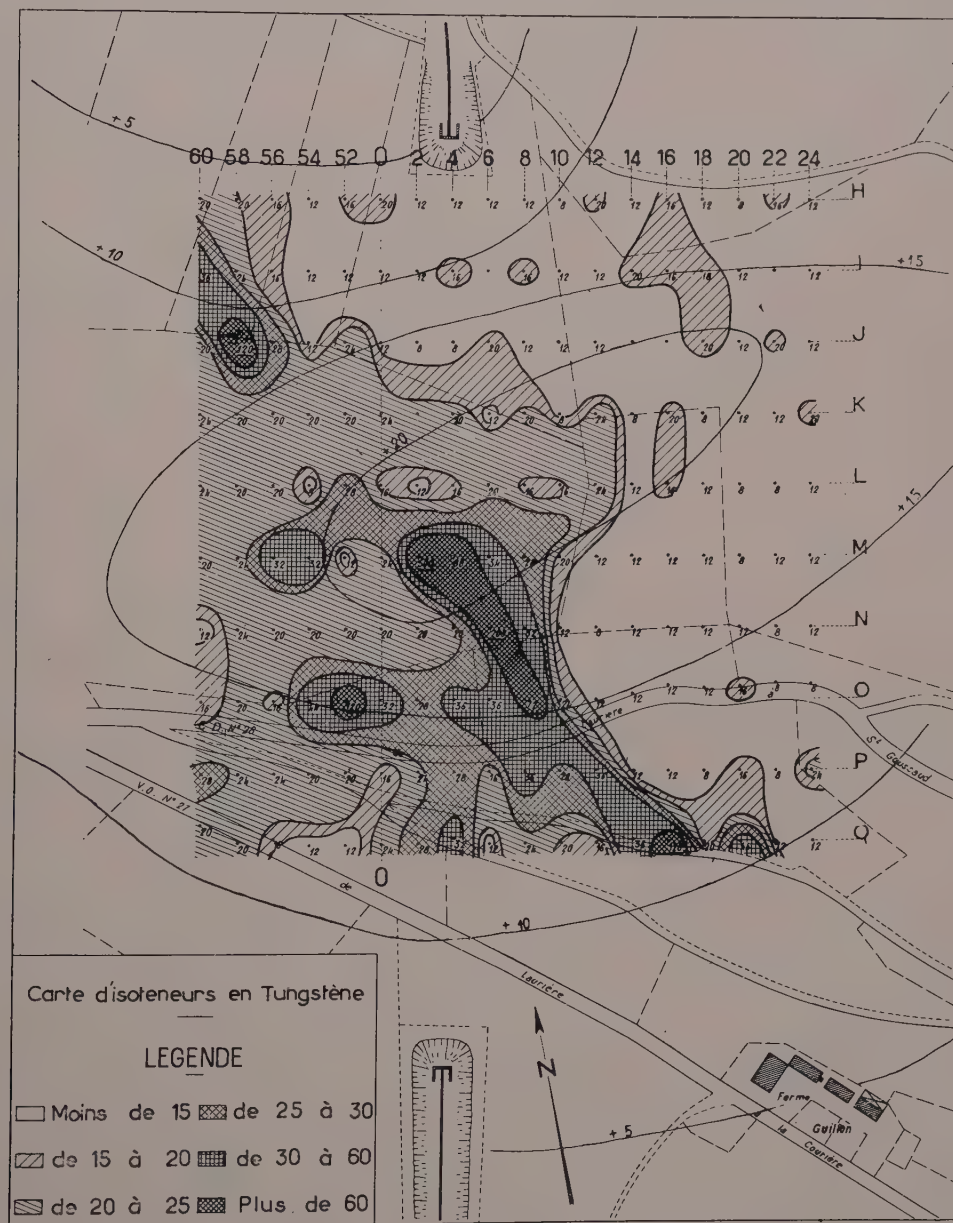


FIG. 1. — Carte d'isoteneur en tungstène.

de tout travail de terrassement comprenant 180 échantillons prélevés à la maille régulière 40-20 m, a porté sur la répartition des teneurs en tungstène, à l'aplomb du gisement présent. La carte d'isoteneur (fig. 1) comporte non seulement les teneurs du tungstène exprimées en p.p.m. et les courbes 15-20-25-30-60 p.p.m., mais également des courbes de niveaux.

Une direction nord 35 grades ouest apparaît immédiatement, bien marquée par la courbe

30 p.p.m. sur une teneur fondamentale de 10 p.p.m.

Des teneurs très élevées 500-200-120-320-72 p.p.m. la précisent.

La partie sud-est de la carte présente un fond local d'environ 20 p.p.m. que nous sommes en droit de considérer comme résultant de l'étalement des anomalies géochimiques positives sous l'influence des facteurs mécaniques.

D'une façon générale, les auréoles de dis-

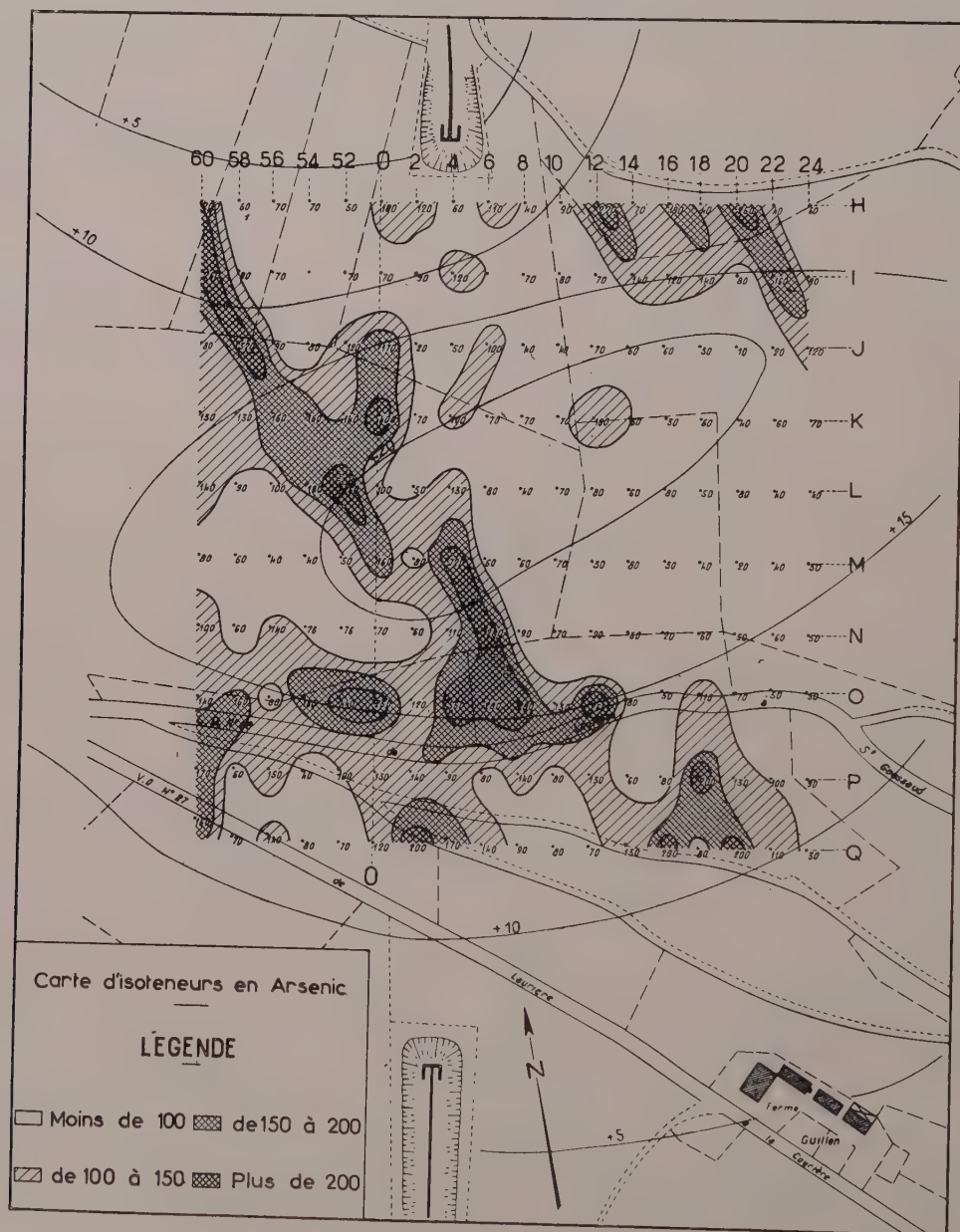


FIG. 2. — Carte d'isoteneur en arsenic.

persion d'un métal donné sont déterminées dans un sol par les facteurs de dispersions mécanique et chimique.

Dans l'état actuel de nos connaissances, il semble que la dispersion chimique du tungstène, en raison de la stabilité de ses composés, soit négligeable. Les faibles fonds locaux inférieurs ou égaux à 10 p.p.m. de tungstène, pour ne pas

employer le terme trop large de teneurs fondamentales, en témoignent.

Il n'en est pas de même *a priori* pour l'arsenic, aussi pour préciser les indications obtenues, nous avons effectué, sur les mêmes échantillons, des analyses pour ce métal.

Les résultats (fig. 2) sont plus réguliers et continus que ceux du tungstène et confirment

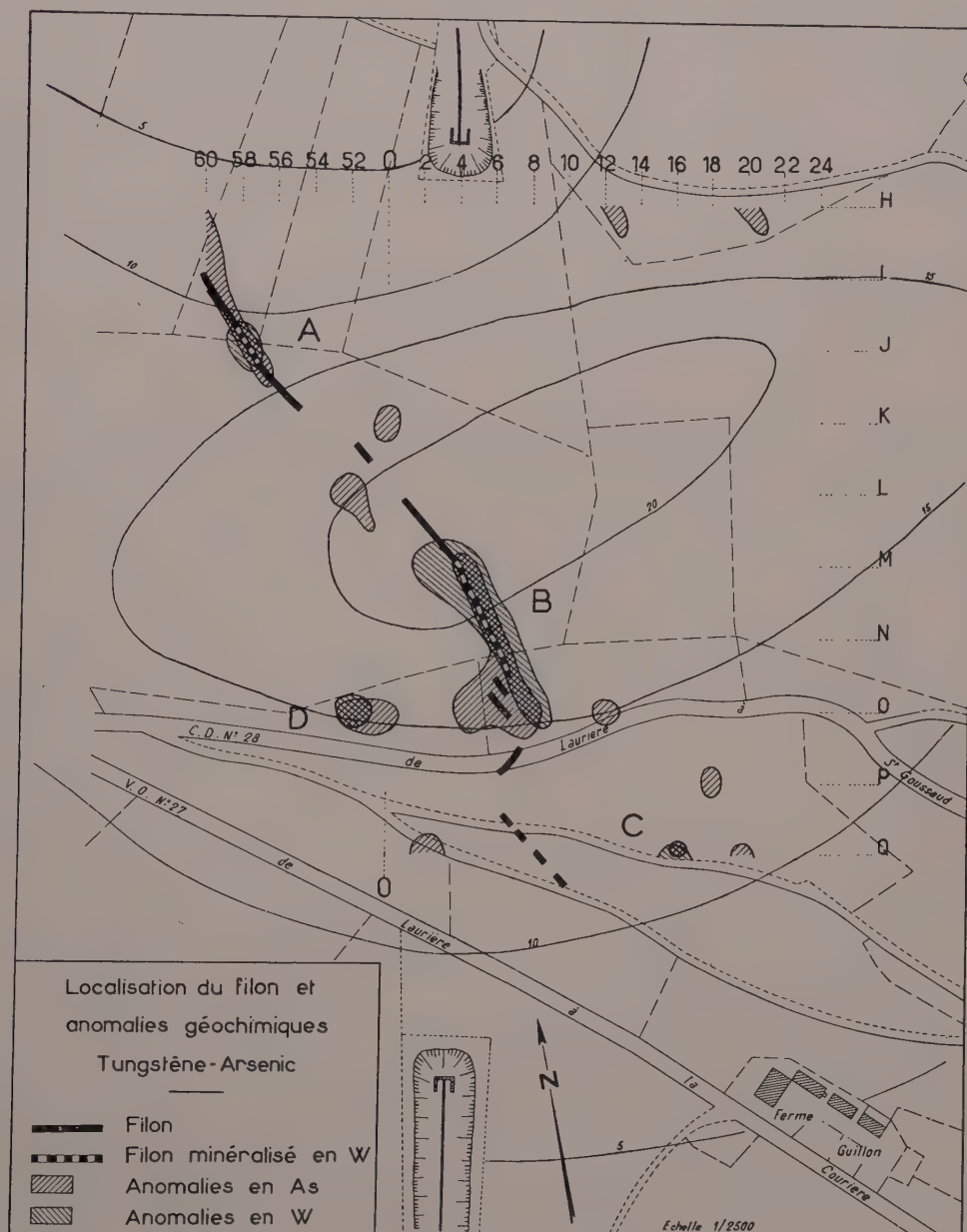


FIG. 3. — Localisation du filon et des anomalies géochimiques tungstène-arsenic.

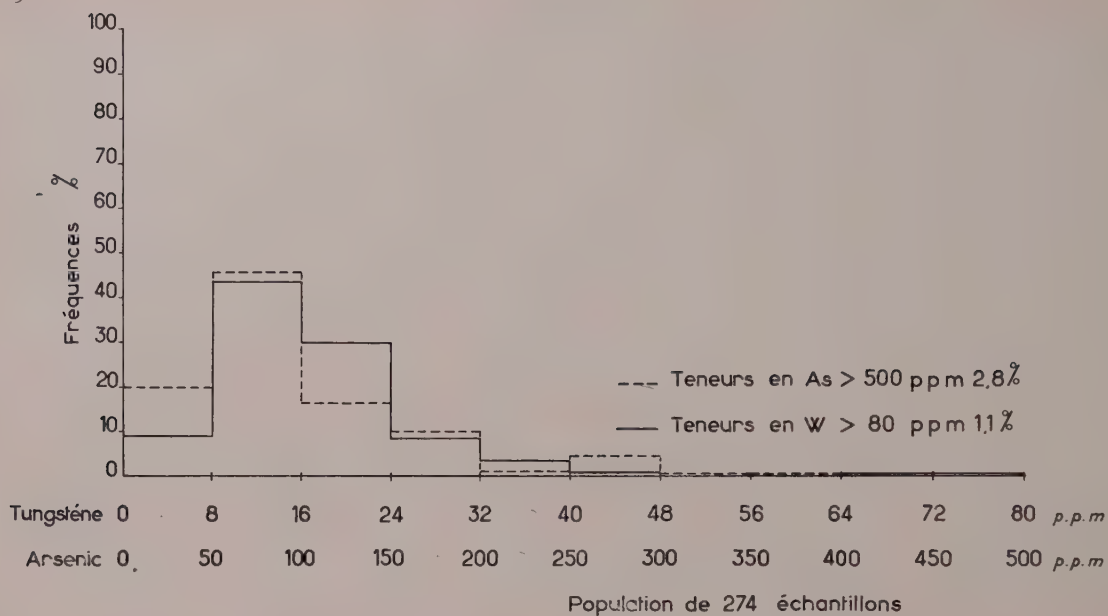


FIG. 4. — Histogramme de fréquence des teneurs tungstène-arsenic.

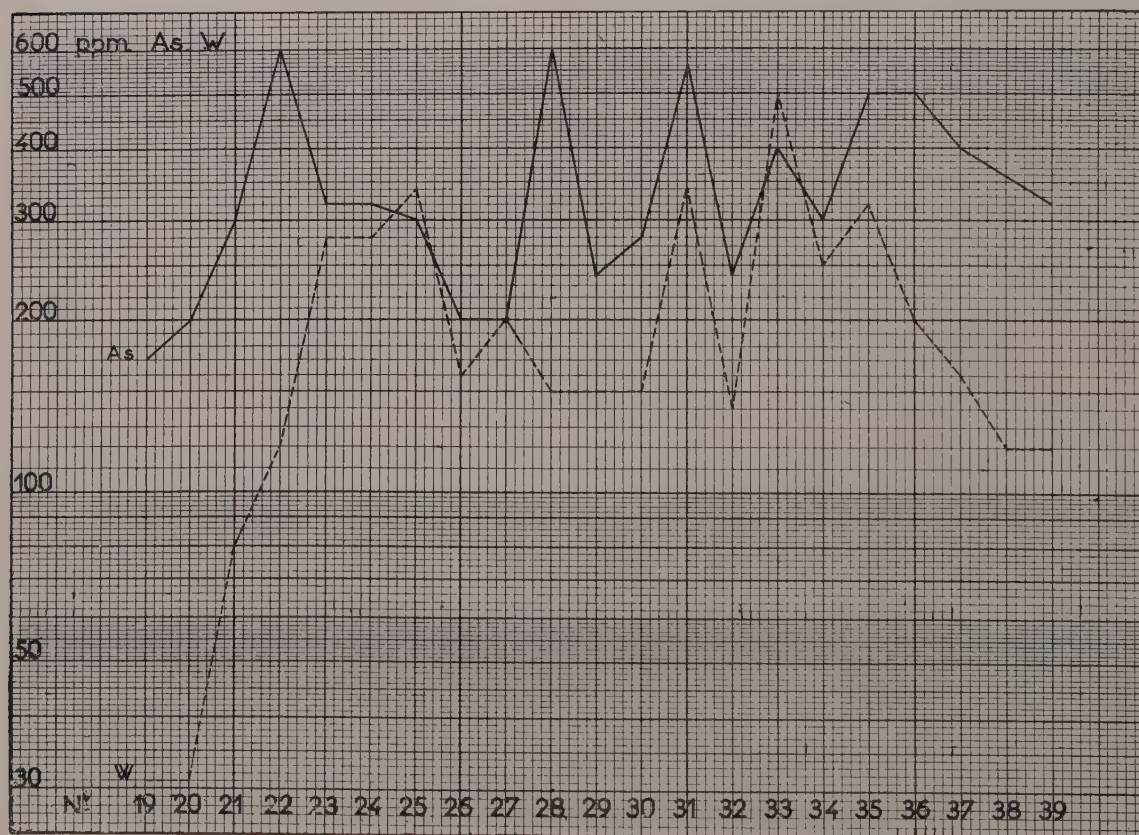


FIG. 5. — Étude longitudinale du filon de la Bertrande.

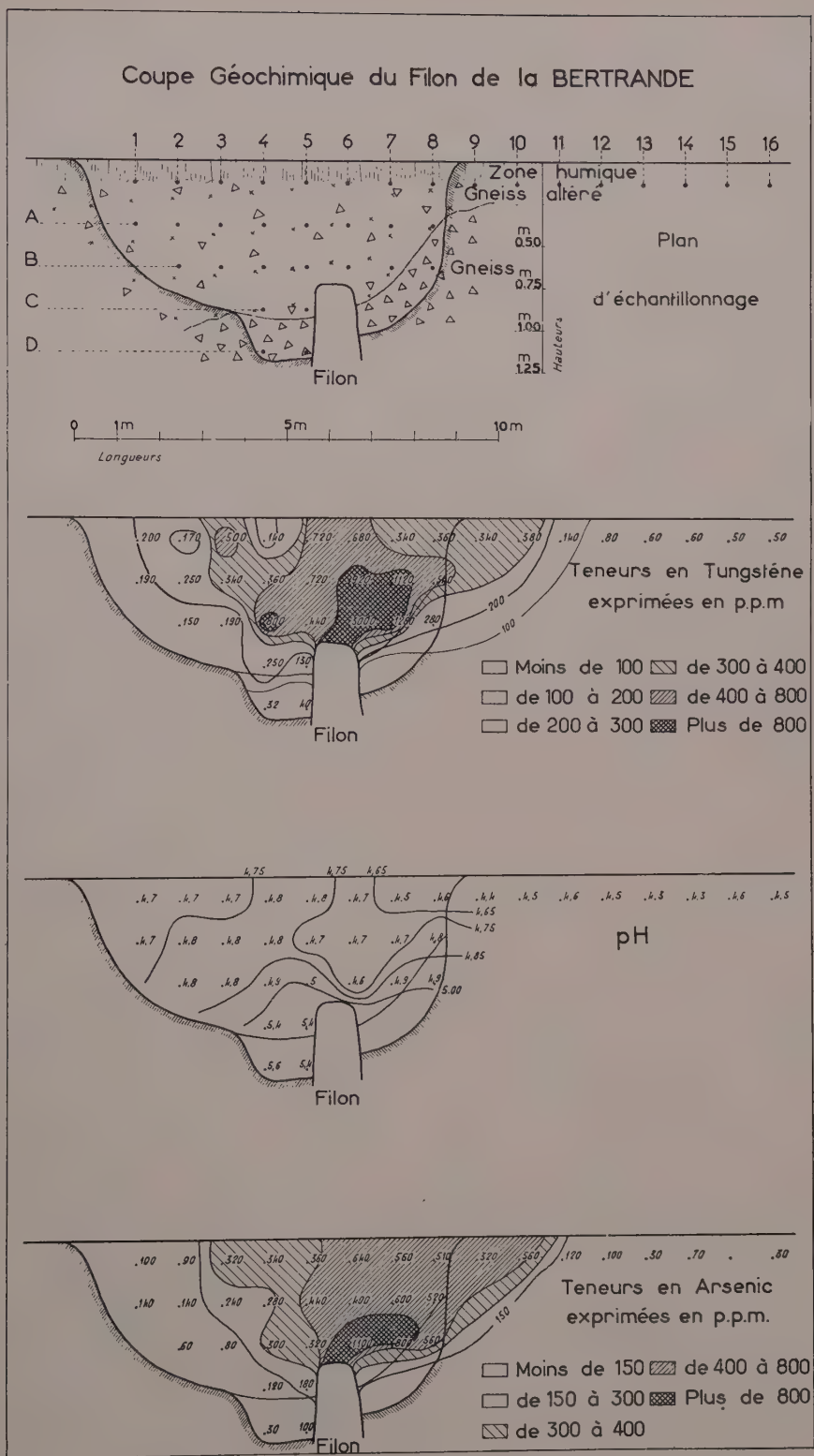


FIG. 6. — Coupe géochimique du filon de la Bertrande.

ceux déjà acquis, précisant encore la zone de passage du filon.

Le secteur prospecté paraît anormalique pour l'arsenic et c'est sur un fond local élevé d'environ 80 p.p.m. résultant de la dispersion chimique à partir du filon, que se différencie la zone minéralisée.

La figure 3 nous montre la localisation des anomalies géochimiques et du filon tel qu'il est actuellement connu. Notons la parfaite concordance des zones minéralisées du filon avec les anomalies géochimiques mixtes arsenic-tungstène représentées par un figuré quadrillé (points A et B).

Les points D et C, où l'on note la même superposition, n'ont pas, à l'heure actuelle, fait l'objet de travaux de recherche.

Remarquons que le point D, situé à l'aval de la zone minéralisée B, peut ne pas en être indépendant et que le point C est assez isolé.

L'étude des résultats de cette première phase a été complétée par l'élaboration de l'histogramme de fréquence des teneurs tungstène-arsenic qui fait l'objet de la figure 4.

Nous constatons que les répartitions de ces teneurs sont semblables, si l'on fait abstraction des valeurs absolues.

Nous en déduisons que la dispersion de l'arsenic est environ six fois supérieure à celle du tungstène — (teneurs en valeur absolue). Nous avons vu qu'en étendue la dispersion de l'arsenic était également beaucoup plus importante, nous avons en effet considéré le fond local trouvé comme dépendant du champ de dispersion du filon. L'intérêt pratique de ces constatations est très grand et la recherche de minéralisations cachées ayant dans leur paragenèse des composés arsenifères, peut en être grandement facilitée, étale, continuité et teneurs en valeurs absolues des auréoles de dispersion étant nettement améliorés.

La deuxième phase de notre étude est postérieure à la mise en évidence du filon de la Bertrande. Profitant des tranchées effectuées, nous avons prélevé, dans le voisinage immédiat du filon, deux séries d'échantillons de manière à obtenir :

1° la variation longitudinale des teneurs en arsenic et en tungstène dans les sols à l'aplomb du filon,

2° une coupe géochimique transversale.

1) Les résultats de la première étude sont portés sur la figure 5. En abscisse nous avons placé les numéros des prélèvements, en ordonnée (échelle logarithmique), les teneurs en arsenic et tungstène en p.p.m.

Les échantillons, tous prélevés à 25 cm de profondeur, sont distants d'environ 60 cm de la tête du filon, sauf les prélèvements 19-20-21 qui sont respectivement à 15, 10 et 5 m du filon, mais toujours à la même profondeur. L'intervalle entre chaque prélèvement est variable ayant été choisi en fonction de la situation des tranchées de reconnaissance, la longueur totale du profil donné étant d'environ 60 m.

Nous constatons qu'au voisinage immédiat du filon les teneurs en arsenic sont de l'ordre de 350 p.p.m. et que les teneurs en tungstène sont de l'ordre de 200 p.p.m.

2) La coupe géochimique que nous donnons (fig. 6) fait un angle d'environ 70° avec la direction filonienne. Elle a été effectuée dans une tranchée, en un point où il n'y a pas à craindre de solifluxion, la surface du sol étant horizontale. Les prélèvements ont été analysés en arsenic et en tungstène et il a été effectué des mesures de pH du sol dont les résultats sont d'une interprétation délicate, et ne permettent de déduire aucune relation. Là encore, un grand nombre d'études comportant des mesures de pH doivent être exécutées avant que l'on puisse déterminer des règles générales d'interprétation.

En revanche, les résultats des analyses en tungstène et arsenic sont immédiatement interprétables et donnent une image classique de la formation des auréoles de dispersion à partir d'un corps minéralisé subaffleurant.

Notons l'insignifiante dispersion primaire du tungstène relevé dans les gneiss (échantillons D4-D5).

En conclusion, nous préciserons que la mise en évidence de minéralisations en tungstène par la seule recherche des auréoles de dispersion de ce métal est possible, mais qu'elle peut être grandement facilitée par l'étude de la dispersion de l'arsenic, lorsque celui-ci est présent dans la paragenèse.

Structure cristalline des trioxalates complexes de potassium

I. — STRUCTURE DE L'IRIDO ET DU RHODOTRIOXALATE DE POTASSIUM ACTIFS

PAR P. HERPIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Les cristaux d'irido et de rhodotrioxalate de potassium sont isomorphes et appartiennent au même groupe de symétrie D_3^4 ($P3_121$). La maille hexagonale contient pour l'iridotrioxalate 3 molécules $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et pour le rhodotrioxalate 6 molécules $\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ce qui entraîne des différences essentielles aussi bien pour la configuration de l'ion $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ que pour la répartition des potassium dans la maille.

L'étude précise de ces structures nous a permis, d'une part, de vérifier l'hypothèse de Werner sur la représentation octaédrique des ions $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ et, d'autre part, d'expliquer les différences de pouvoir rotatoire mesurées à l'état liquide et cristallisé : en effet, au pouvoir rotatoire moléculaire s'ajoute un pouvoir rotatoire cristallin dû à l'assemblage asymétrique des ions dans le cristal.

INTRODUCTION.

Plusieurs métaux trivalents forment avec trois radicaux C_2O_4 des sels complexes $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{X}_3$ où M peut être Ir, Rh, Ru, Al, Cr, Mn, Co, Fe et X un métal univalent qui dans les sels étudiés sera le potassium.

Les « métal III » trioxalates de potassium forment deux groupes principaux : celui des sels à 4,5 H_2O tels Ir, Rh, Ru et celui des sels à 3 H_2O comme Al, V, Cr, Mn, Fe ; seul le cobalt ferait exception avec 3,5 molécules d'eau d'hydratation. Ces sels sont connus depuis fort longtemps et leurs méthodes de préparation comme la détermination de leurs formes cristallines et de leur teneur en eau ont fait l'objet de nombreux travaux.

Werner a préparé beaucoup de ces complexes et a proposé une représentation octaédrique de l'ion complexe ; l'atome M trivalent est au centre de l'octaèdre et entouré de trois groupements C_2O_4 liés chacun à deux sommets de l'octaèdre (Werner, 1912, 1914).

A cette représentation de l'ion complexe correspondaient deux configurations asymétriques images l'une de l'autre dans un miroir, donc les trioxalates complexes devaient pou-

voir se dédoubler en isomères optiques doués de pouvoir rotatoire (fig. I-1).

Werner constata ce dédoublement sur le sel de chrome et Delépine, quelques années

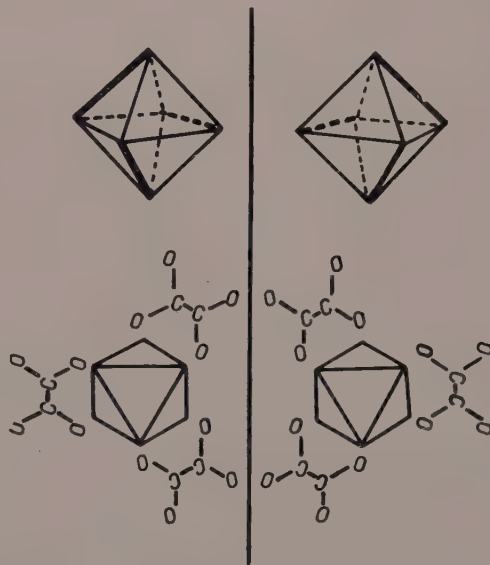


FIG. I-1. — Schéma octaédrique de l'ion $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

plus tard dédoublait les trioxalates d'iridium et de rhodium grâce à une base active. En 1934 il mit au point une méthode de dédoublement des racémiques, en préparant ce qu'il a appelé des « racémiques actifs ». En effet si l'on considère deux racémiques ordinaires A et B dédoublables chacun en molécules énantiomorphes (Rosenheim, 1899. Delépine, 1917, 1934) :



a^+ , b^+ étant des molécules de même configuration enroulées dans le même sens, leurs pouvoirs rotatoires n'ayant pas nécessairement le même signe; on pourra préparer, si les corps sont isomorphes, les combinaisons :



isomorphes elles aussi de A et de B et qui possèdent un pouvoir rotatoire résiduel. Les expériences de Delépine ont confirmé ces hypothèses et les travaux de Jaeger et de Charonnat ont apporté quelques précisions sur l'isomorphisme des trioxalates et la configuration relative de ces ions (Jaeger, 1919. Charonnat, 1931).

C'est en vue d'apporter des précisions sur la structure de ces composés à l'état cristallisé que nous avons entrepris l'étude aux rayons X de quelques-uns de ces complexes.

Il importait en effet de vérifier jusqu'à quel point la théorie ou plutôt l'hypothèse de Werner sur la structure des ions « octaédriques » était exacte. Ceci pouvait d'ailleurs être fait par une étude soit des cristaux racémiques, soit des cristaux actifs.

De plus dans le cas des cristaux actifs, la symétrie cristalline étant identique à la symétrie moléculaire indiquée par la représentation stéréochimique de Werner, certains auteurs ne pouvaient interpréter les différences de pouvoir rotatoire à l'état liquide et cristallisé. Expérimentalement on a constaté qu'au pouvoir rotatoire moléculaire s'ajoutait un pouvoir rotatoire cristallin, ce qui semble indiquer que l'assemblage des ions dans le cristal est également asymétrique; notre étude l'a d'ailleurs confirmé. Il était intéressant de comparer la symétrie de cet assemblage cristallin à la symétrie des ions complexes, sans d'ailleurs qu'on puisse décider ainsi de la configuration absolue du cristal.

Enfin un dernier point nous a semblé digne d'intérêt : les cristaux d'iridotrioxalate et de rhodotrioxalate appartiennent au même groupe

de symétrie mais ont des faciès cristallins notablement différents, alors qu'ils sont susceptibles de syncrystalliser en toutes proportions. On pouvait s'attendre à des structures légèrement différentes, ce que nous avons vérifié : le complexe de rhodium est un peu moins stable, l'ion complexe un peu déformé et la structure de l'iridotrioxalate lui est interdite par empêchement stérique.

Tels sont les points sur lesquels nous avons axé notre travail. Ces corps actifs, dénués de centre de symétrie, dont la maille contient un grand nombre d'atomes présentent de telles difficultés de structure qu'il ne saurait être question de faire une étude raffinée des positions atomiques, aussi avons-nous cherché à faire surtout une étude comparative de ces différents complexes pour les raisons données précédemment.

STRUCTURE DE L'IRIDOTRIOXALATE DE POTASSIUM ACTIF

L'iridotrioxalate racémique a été découvert par Gialdini en 1908 en neutralisant par le carbonate de soude une solution d'acide iridotrioxalique obtenue elle-même par ébullition de l'oxyde d'iridium bleu avec un excès d'acide oxalique (Gialdini, 1908).

Delépine en 1914 en prépara par ce procédé, mais il chercha à substituer le radical oxalique au chlore d'un hexachloroiridite, expérience déjà tentée par Vèzes et Duffour en 1909 mais non concluante puisqu'ils ont obtenu seulement les composés :



La transformation en $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$ est à peu près complète au bout de 50 heures à 130° alors que le remplacement du chlore par un ou plusieurs radicaux C_2O_4 se fait en quelques minutes (Vèzes et Duffour, 1909; Delépine, 1914).

A partir de ce sel racémique pur mêlé à 2 fois son poids de sulfate de strychnine, Delépine a préparé les sels de strychnine lévogyre et dextrogyre qui, traités par un excès de potasse et précipités par l'alcool, laissent déposer des cristaux de $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$ lévogyre et dextrogyre : l'ion iridotrioxalate possède un pouvoir rotatoire moléculaire d'environ $\pm 500^\circ$ pour la raie D. Les cristaux d'iridotrioxalate actifs

s'obtiennent par évaporation lente après dissolution dans l'eau au bain-marie; cette opération peut être recommencée plusieurs fois sans autoracémisation afin d'obtenir des cristaux petits mais sans inclusions.

Description des cristaux - maille cristalline.

Les cristaux se présentent sous forme de bipyramides triangulaires dont les faces sont très brillantes; les formes observées sont les faces $11\bar{2}2$ et de petites facettes $10\bar{1}0$ très réfléchissantes se répétant sur trois sommets.

Ces cristaux ont d'ailleurs été décrits par Jaeger (Jaeger, 1919) puis le groupe de symétrie et la maille cristalline étudiés en 1945 (Rappeneau P., 1945); ils appartiennent à l'hémiédrie énantiomorphe du système rhomboédrique ou à la tétrartoédrie énantiomorphe du système hexagonal.

Les paramètres mesurés sur des diagrammes de cristal tournant avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre étaient :

$$a = 10,95 \text{ \AA} \quad c = 10,38 \text{ \AA}$$

Nous avons refait des mesures plus précises de la maille cristalline et de la densité car, lors du précédent travail, la formule $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ avait été attribuée à ce sel en accord avec Jaeger; mais, après des mesures chimiques très précises sur la quantité d'eau évaporée, Delépine lui attribuait 2 molécules d'eau.

La densité a été déterminée à la balance de Westphal par la méthode de flottaison dans le mélange iode de méthylène-bromoforme et sur une douzaine de très petits cristaux.

Les dimensions de la maille élémentaire hexagonale ont été déterminées avec précision sur des clichés de cristal tournant et de Weissenberg avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène.

On a trouvé :

$$\begin{aligned} a &= 10,98 \text{ \AA} \pm 0,02 & \text{volume de la maille} \\ c &= 10,38 \text{ \AA} \pm 0,02 & 1088,72 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

soit avec 3 molécules $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ par maille cristalline une densité théorique :

$$d = 2,790 \text{ (} d \text{ mesuré} = 2,759 \text{)}$$

Si l'on avait attribué aux cristaux d'iridotrioxalate la formule $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, la densité théorique aurait été $2,708 \frac{D^2}{\text{cm}^3}$.

D'autre part, on retrouvera ces 2 molécules d'eau d'hydratation sans faire aucune hypothèse, lorsqu'on étudiera la structure proprement dite.

Groupe de symétrie.

Les diagrammes de Weissenberg montrent les extinctions systématiques suivantes :

Les réflexions $00l$ existent seulement si $l = 3n$. On peut donc conclure à la présence d'un axe ternaire hélicoïdal et de trois axes binaires à 120° . Un diagramme de Laue dans la direction de l'axe ternaire confirme la présence de ces éléments de symétrie dans le cristal.

Les diagrammes polaires des strates hkl , $hk2$ se superposent à celui de la strate hko ; le réseau est donc sénnaire et les axes binaires du cristal sont parallèles aux translations du réseau primitif.

Mesure des intensités.

Les intensités des taches ont été évaluées sur les clichés de Weissenberg par comparaison visuelle avec une échelle étalonnée dont les taches avaient même forme que celles à mesurer. Ces taches de diffraction étaient enregistrées sur cinq films superposés et, pour les plans hko , il apparaissait en raison de la symétrie hexagonale, plusieurs taches ayant théoriquement même intensité, la plus intense était généralement celle qui était retenue.

Les clichés de Weissenberg étaient enregistrés avec le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ puis $\text{MoK}\alpha$: dans ce dernier cas on disposait entre chaque film une feuille métallique (Al) qui absorbait les rayons X dans un rapport déterminé d'un film à l'autre : on avait mesuré à la chambre d'ionisation l'affaiblissement des rayons X entre deux films consécutifs; ainsi nous pouvions avoir une valeur des intensités diffractées, proche de leur valeur absolue.

Nous avons exploré l'espace réciproque $\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \leq 1,24$ en utilisant la méthode d'équivalence, l'axe de rotation étant parallèle à l'axe ternaire du cristal.

Les intensités des réflexions hkl avec $-7 \leq l \leq +7$ ont été corrigées par le facteur de Lorentz polarisation et pour les strates non équatoriales par le facteur de rotation :

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta} \times \frac{\sin \theta}{\sin \theta_0}$$

*

$\sin \theta_0$ et $\sin \theta$ correspondent respectivement aux nœuds hko et hkl du réseau réciproque.

D'autre part on a dû tenir compte de la déformation des taches et de leurs dimensions relatives dues à la forme des cristaux ainsi qu'à la divergence et à l'obliquité du faisceau de rayons X sur l'axe de la chambre.

Les effets d'absorption n'étaient pas négligeables, ils ont été réduits au minimum en prenant des cristaux très petits noyés dans le faisceau de rayons X et, en employant la radiation du molybdène, les corrections s'avéraient impossibles par suite de la forme des cristaux.

Chaque tache était observée plusieurs fois sur des clichés différents et à des temps espacés afin de minimiser les erreurs dues à l'observateur : on a ainsi déterminé les I_{hkl} pour les 260 plans $\bar{h}hl$, $\bar{h}h\bar{l}$, 80 plans hhl et environ 300 plans hkl sur les différentes strates.

Développements en série de Fourier.

Les projections de Patterson et de Fourier-Bragg ont été calculées d'abord sur les réglottes de Beevers et Lipson et les tableaux de Tunell et Patterson puis au moyen des cartes perforées du ministère de l'Éducation nationale. Les densités électroniques peuvent être calculées en des points espacés de 1/50 ou 1/100 de la maille cristalline :

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cos 2\pi (hx + ky + lz - \alpha_{hkl})$$

et

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \cos 2\pi (hu + kv + lw).$$

La fonction de Patterson $P(u, v, w)$ est la transformée de Fourier de l'ensemble des carrés des facteurs de structures dont les modules sont des données expérimentales : ce sont les intensités des faisceaux, diffractés par les différents plans hkl du cristal, corrigées par certains facteurs (polarisation, rotation, etc.). Il semble donc que l'interprétation complète de la fonction de Patterson nous donnerait de précieux renseignements sur les positions des atomes dans le cristal, puisque chaque pseudo-atome de Patterson est l'extrémité d'un vecteur représentant une distance interatomique du cristal ; malheureusement plus la structure est complexe, les atomes nombreux, plus les

« pics » de Patterson sont des amas de pseudo-atomes qu'il est impossible de séparer.

On essaie alors d'augmenter le pouvoir de résolution de cette fonction en soustrayant d'abord le pic à l'origine : distance de chaque atome à lui-même dont la valeur est $\sum_j Z_j^2$, Z_j représentant le numéro atomique des j atomes de la maille. Ce pic très gros à des effets de diffraction qui peuvent cacher les pseudo-atomes proches de l'origine.

D'autre part on essaie de rendre les pseudo-atomes pointus en remplaçant théoriquement le facteur de structure f_j par :

$$\hat{f} = \frac{f_j}{Z_j} = \frac{\sum_j f_j}{\sum_j Z_j} = \frac{\sum_j f_j}{Z}$$

si N est le nombre d'atomes de la maille cristalline et Z le nombre total d'électrons répartis dans la maille.

Le facteur atomique unitaire \hat{f} peut être correctement déterminé si tous les atomes du cristal ont des poids atomiques voisins et si dans une fonction de Patterson on introduit les termes $\frac{F(hkl)^2}{\hat{f}^2}$; ceci revient à supposer les atomes ponctuels avec une symétrie sphérique.

Malgré les poids atomiques très différents des atomes de Ir, K et O nous avons calculé les transformées de Fourier de l'ensemble des termes $\frac{|F|^2}{\hat{f}^2}$ pour les plans hko et $\bar{h}hl$, $\bar{h}h\bar{l}$, $|F|^2$ étant pris en valeur absolue.

Nous obtenons avec plus de précision les vecteurs Ir-Ir et Ir-K, mais les ondes de diffraction très importantes entourent les pics Ir-Ir et le 1^{er} anneau de diffraction coïncide avec les atomes d'oxygène voisins de Ir. Nous serons, même dans les projections de Fourier-Bragg très gênés par les ondelettes de diffraction situées autour des atomes lourds ; c'est pourquoi nous avons étudié de près

le facteur $e^{-B\left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)}$ à appliquer aux facteurs F_{ob} , pour obtenir une convergence convenable des séries de Fourier.

Facteurs de structure.

Les intensités observées des réflexions hkl diffèrent des intensités absolues par un facteur d'échelle et un facteur d'agitation thermique des atomes du cristal.

En première approximation nous avons déterminé ces deux facteurs par la méthode statistique de Wilson :

$$\bar{F}_{obs}^2 = k \exp \left[-2B \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \right] \bar{I}_{calc}$$

ainsi on suppose le facteur d'échelle k indépendant de θ et on prend :

$$\bar{I}_{calc} = \sum \bar{f}_j^2,$$

f_j étant le facteur de structure atomique moyen pour le centre d'un petit intervalle $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, la somme étant étendue à tous les atomes de la maille élémentaire.

On a trouvé :

$2B = 1,13$ pour les plans $\bar{h}hl$ et $\bar{h}h\bar{l}$ et $2B = 1,16$ pour les taches hko , le facteur d'échelle k étant égal respectivement à 2,5 et 2,2.

A mesure que la structure se précise (position des atomes lourds, puis des oxygènes), on améliore les valeurs de ces coefficients et on trouvera des valeurs de B et de k qui seront en bon accord avec celles données ici.

Quant aux facteurs de structure calculés, les sommes :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

ont été effectuées sur les machines électroniques de la Compagnie Bull.

Pour les essais que nous avons à faire au laboratoire nous avons utilisé des formules moins générales adaptées aux facteurs de structure des plans $\bar{h}hl$, $\bar{h}h\bar{l}$ et hko :

Pour les plans $\bar{h}hl$, $\bar{h}h\bar{l}$ étendus à tous les atomes indépendants j de la maille cristalline :

$$F = \sum_j f_j 2 \left[\cos 2\pi [h(x-y) - lz] + 2 \cos 2\pi \left[\frac{h}{2}(x-y) + lz \right] \cos 2\pi \left[\frac{h}{2}(x+y) + \frac{2l}{3} \right] \right]$$

pour les plans hko :

$$F = \pm \sqrt{A^2 + B^2}$$

$$A = \sum_j f_j 2 \left[\cos \pi (h+k)(x+y) \cos \pi (h-k)(x-y) + \cos \pi k(x+y) \cos \pi (2h+k)(x-y) + \cos \pi k(x+y) \cos \pi (2k+h)(x-y) \right]$$

$$B = \sum_j f_j 2 \left[\sin \pi (h+k)(x+y) \cos \pi (h-k)(x-y) + \sin \pi k(x+y) \cos \pi (2h+k)(x-y) + \sin \pi k(x+y) \cos \pi (2k+h)(x-y) \right]$$

Pour effectuer les calculs de facteur de structure il nous fallait préciser les facteurs de diffusion atomique f_{Ir} , f_K , f_O , f_C des atomes d'iridium, potassium, oxygène, carbone.

Facteurs de diffusion atomique.

Il a été impossible de prendre un facteur unitaire :

$$f = \frac{f_C}{6} = \frac{f_O}{10} = \frac{f_K}{19} = \frac{f_{Ir}}{77}$$

commun aux quatre atomes Ir, K, O, C; on a adopté pour C et O les courbes proposées par Mac Weeny (Mac Weeny, 1951), multipliées par le facteur :

$$\exp \left[-B \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \right], \text{ avec } B = 0,57$$

et pour K le facteur atomique donné en 1955 par Mac Gillavry (fig. I-2).

Quant à Ir on a pris pour les premiers essais les valeurs des tables internationales puis on a calculé f_{Ir} à partir des facteurs observés. Les F_{obs} sont groupés en domaines de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ suf-

fisamment petits pour que le facteur f prenne la valeur moyenne au centre de l'intervalle. Dans chaque domaine, les F_{obs} forment un système surabondant d'équations où la seule inconnue est f_{Ir} puisque la structure est déjà connue approximativement; les contributions géométriques des différents atomes pourront facilement être calculées. On résoudra ce système surabondant d'équations par la méthode des moindres carrés et pour tous les domaines $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ de manière à tracer la courbe f_{Ir} . A chaque calcul de facteur de structure, à mesure que les coordonnées s'améliorent, on peut préciser ce facteur de diffraction atomique.

Sur les projections de Fourier-Bragg nous avons vu apparaître des pics secondaires qui dans certains cas étaient très importants et pouvaient être confondus avec des pics atomiques.

Nous avons donc étudié successivement la densité $\rho(r)$ d'un atome déterminé dont le

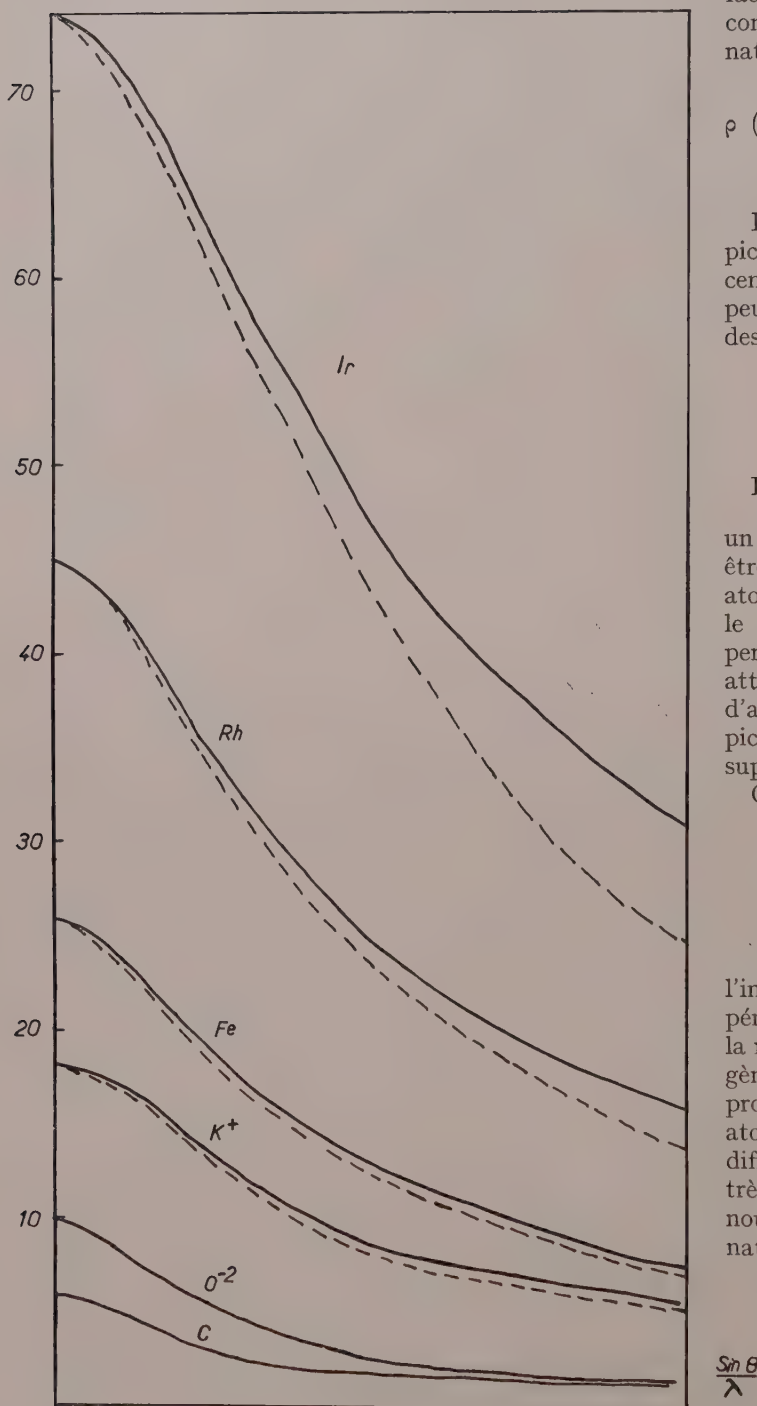


FIG. I-2. — Facteurs de diffusion atomique :

En trait plein : f (tables internationales).

En pointillé : f adopté dans le calcul des facteurs de structure.

facteur de diffusion atomique f est connu préalablement (tables internationales) :

$$\rho(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{r_0} J(2\pi sr) f(s) ds.$$

Pour l'atome d'Ir on trouve un pic égal à 1/10 de la densité ρ au centre de l'atome; cet inconvénient peut être imputé à l'interruption des séries à :

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = 1,24.$$

Pour éliminer cet inconvénient un facteur de $e^{-B \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)}$ peut être appliqué au facteur de diffusion atomique de l'atome en question; le calcul de $\rho(r)$ de cette manière permet de voir si notre but est atteint et si $\rho(r)$ ne présente plus d'anneaux de diffraction autour du pic central — bien entendu ceci laisse supposer un atome isotrope.

On trouve :

$B = 3,8 \cdot 10^{-16}$	pour Ir
$B = 3,3 \cdot 10^{-16}$	— K
$B = 3,5 \cdot 10^{-16}$	— Rh
$B = 3 \cdot 10^{-16}$	— Fe

l'inconvénient de ce facteur de température assez élevé est de diminuer la résolution des atomes légers oxygène et carbone; mais, dans une projection à deux dimensions où des atomes de poids atomiques très différents sont mêlés et peuvent être très proches ou même s'enchevêtrer, nous avons pu procéder par élimination successive d'atomes ou de groupes d'atomes: pour cela il suffisait de soustraire des F_{obs} (valeur absolue) la contribution des atomes les plus lourds et il ne nous restait sur la projection de Bragg que les atomes oxygène et carbone. D'une autre manière on pouvait observer les variations de la densité ρ avec

les interruptions de série, les effets des facteurs de température et surtout les déplacements des pics par rapport à leur position réelle en déterminant une série de Fourier-Bragg où les termes introduits dans le calcul sont les F_c sauf pour les plans où $F_0 = 0$; ainsi de petits déplacements des atomes par rapport à leur position théorique permettront d'envisager l'interprétation à donner aux résultats obtenus sur les projections de Fourier-Bragg.

L'utilisation des séries différence $F_0 - F_c$ de Cochran (Cruickshank, 1949; Cochran, 1951) nous ont permis d'apporter quelques raffinements dans notre structure du moins autant que les erreurs expérimentales le permettaient.

Recherche de la structure.

La maille de l'irido-trioxalate renfermant 3 molécules $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$, $2\text{H}_2\text{O}$, les 3 atomes d'iridium sont placés en position particulière :

$$\begin{array}{ccc} u & 0 & 2/3 \\ 0 & u & 1/3 \\ \bar{u} & \bar{u} & 0 \end{array}$$

En effet, dans les groupes $D_3^4 - D_3^6$ il correspond par les opérations de symétrie 6 atomes pour un atome $x y z$ en position générale.

Le diagramme de Patterson en projection sur le plan $00l$ nous donne immédiatement la valeur du paramètre u , les pics Ir—Ir étant très gros et très nets $u = 0,513$. Les autres pics de Patterson sont trop nombreux pour être interprétés utilement, on distingue certains pics élevés Ir—K mais si dans cette projection,

deux atomes d'oxygène se superposent, le pic Ir-2 O sera du même ordre de grandeur que Ir-K.

Une autre projection de Patterson sur le plan $1\bar{1}20$ (fig. I-3) perpendiculaire à l'axe binaire devait nous permettre de préciser la cote z des différents atomes et vérifier les coordonnées x et y de chacun d'eux; sur cette projection leur abscisse était égale $(y - x) \frac{\sqrt{3}}{2}$.

Les pics Ir-Ir très nets donnent confirmation du paramètre $u = 0,513$ pour l'iridium et de sa position particulière sur l'axe binaire. Un grand nombre de pics apparaissent au niveau $1/3$ et $2/3$ et après de nombreux essais pour améliorer cette projection (soustraction du pic origine atomes ponctuels) il s'avère qu'il peut exister plusieurs répartitions des atomes de potassium dans la maille correspondant aux pics des Patterson.

Les 9 potassium de la maille sont répartis ainsi : 6 atomes de potassium en position générale et 3 en position particulière, donc avec les 2 possibilités suivantes :

$$\begin{array}{ccc} v & 0 & 2/3 \\ 0 & v & 1/3 \\ \bar{v} & \bar{v} & 0 \end{array} \quad \text{ou} \quad \begin{array}{ccc} v & 0 & 1/6 \\ 0 & v & 5/6 \\ \bar{v} & \bar{v} & 1/2 \end{array}$$

La deuxième hypothèse semble écartée, car on ne trouve pas de pics élevés dans la projection verticale au niveau $1/6$. On essaya une projection de Patterson sur le plan $1\bar{1}00$ mais étant donné les superpositions des atomes sur cette projection il était impossible d'obtenir des précisions sur les positions atomiques du potassium et moins encore de l'oxygène.

Plusieurs sections de Patterson-Harker perpendiculaires à Oz aux niveaux $0, 1/3$ puis $1/6, 1/2, 1/4$, nous ont permis (fig. I-4 et I-5) d'éliminer un certain nombre d'hypothèses, faites d'après les projections de Patterson sur la répartition des atomes de potassium. L'atome de potassium était sur l'axe binaire avec

$$v = 0,908 \text{ (soit 3 K dans la maille)}$$

les 6 autres potassium étaient en position générale avec pour coordonnées

$$\begin{array}{l} x = 0,450 \\ y = 0,575 \\ z = 0,333 \end{array}$$

Ainsi les atomes lourds étaient répartis dans les plans $00l$ avec $l = 3n$.

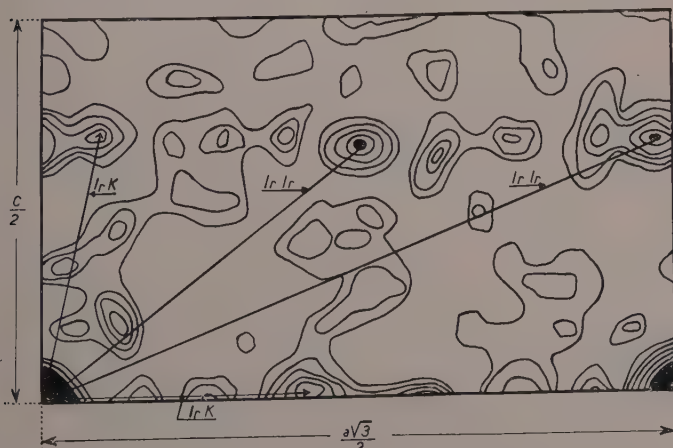


FIG. I-3.

Projection de Patterson de l'iridotrioxalate sur le plan $1\bar{1}20$.

En principe la connaissance des positions atomiques des atomes les plus lourds Ir et K aurait dû suffire à déterminer les phases des

facteurs de structure. Malheureusement la maille n'ayant pas de centre de symétrie, la projection de Fourier-Bragg perpendiculaire à l'axe ternaire où les atomes Ir et K sont bien isolés, ne donnait que des contours très flous quand on introduisait la phase calculée sans la contribution des atomes d'oxygène et de carbone. Il faut ajouter que les facteurs de structure F_{obs} , s'ils étaient introduits dans les calculs sans facteur artificiel de température, donnaient des pics supplémentaires que nous avons montré être de l'ordre de grandeur des pics oxygène.

Par contre si la densité électronique $\rho(x, y)$ était effectuée avec

des termes $F_{obs} \times e^{-B \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)}$

on voyait apparaître les pics Ir et K noyés dans un fond très imprécis. Il semblait donc plus facile de résoudre la projection perpendiculaire à l'axe binaire qui, elle, était centrée. On pouvait pour tous les plans hhl $\bar{h}h\bar{l}$, calculer les contributions de l'iridium et du potassium et ainsi avoir les signes des facteurs de structure. Un autre inconvénient est survenu : l'iridium situé en position particulière avait une importante contribution pour les facteurs de structure F_{hhl} , $F_{\bar{h}\bar{h}\bar{l}}$

avec $l = \pm 3n$ pour h pair

$l = 3n \pm 1$ pour h impair

ce qui correspondait sur les clichés de rayons X aux plans dont l'intensité était maximum.

Pour tous les autres plans, soit la moitié, la contribution de Ir était très faible et en opposition de phase avec celle du potassium, lui aussi, en position particulière, ainsi le signe de la moitié des plans dépendait de la position des oxygènes et des carbones.

Il a fallu faire successive-

FIG. I-4.

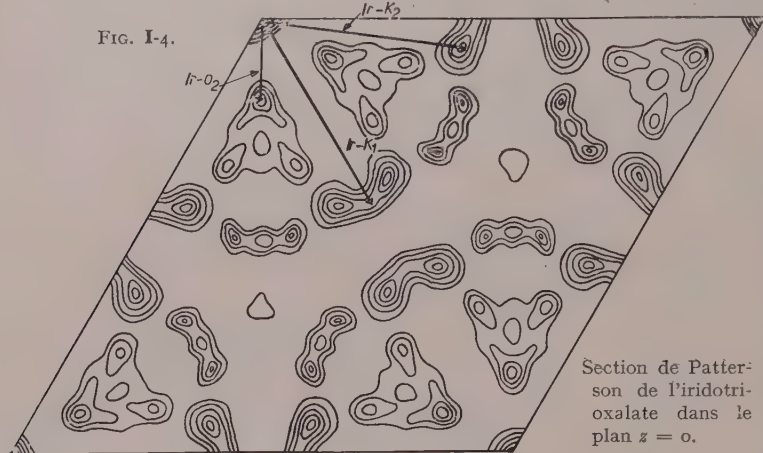


FIG. I-5.

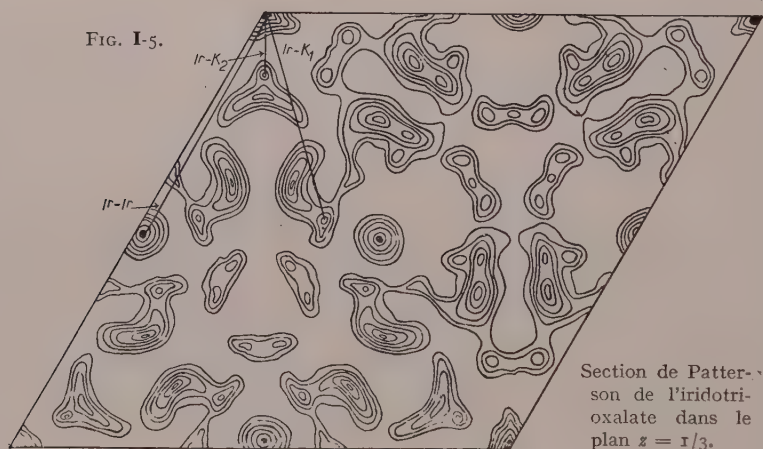
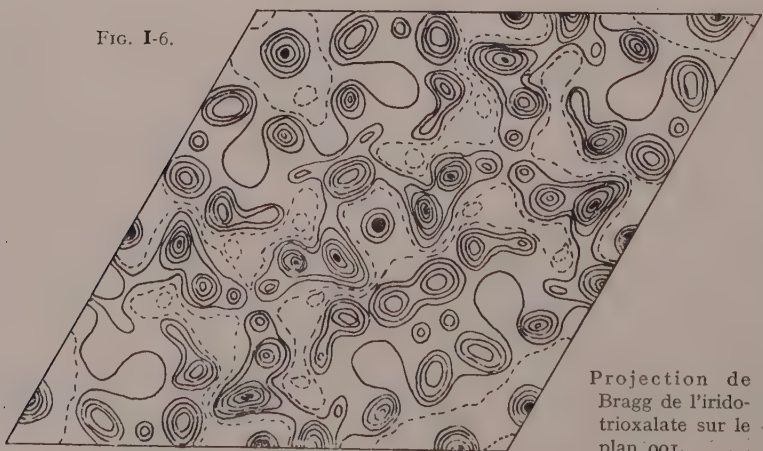


FIG. I-6.



ment plusieurs hypothèses sur les positions de l'oxygène, calculer les densités électroniques, les facteurs de structure afin d'obtenir des signes corrects pour les taches $\bar{h}hl$, $\bar{h}h\bar{l}$.

Pour la projection non centrée perpendicu-

laire à A_3 plusieurs cycles de calcul et de séries différence nous donnèrent au 17^e calcul une densité ρ convenable où les ions C_2O_4 sont assez bien résolus (fig. I-6, fig. I-7).

La projection de Fourier-Bragg perpendi-

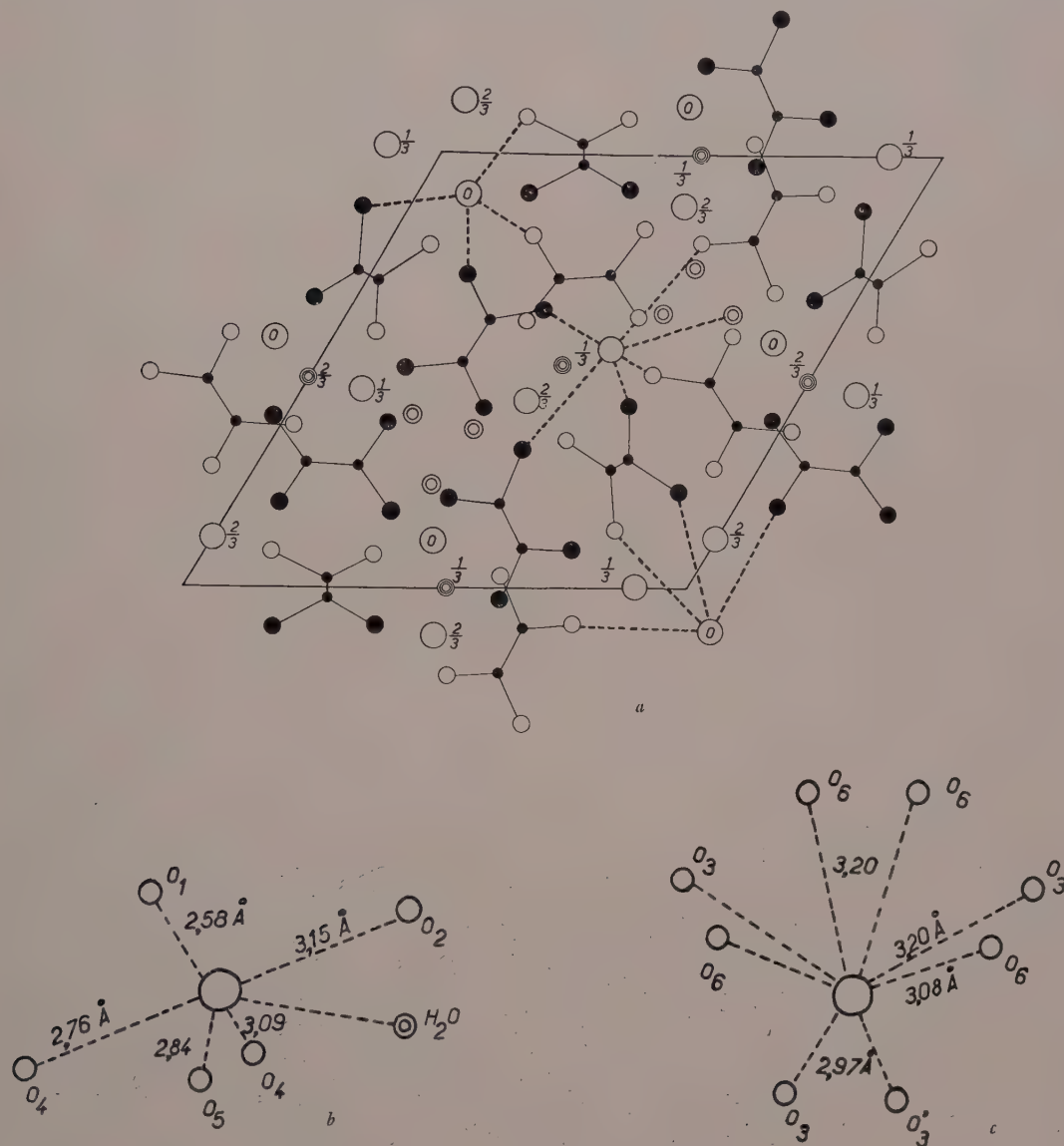


FIG. I-7. — Distances interatomiques en projection sur le plan 001.

a) Répartition de tous les atomes dans la maille. Les atomes \bullet sont des oxygènes au-dessus du plan de l'irridium correspondant à l'ion Ir (C_2O_4)₃.

b) Distances interatomiques entre K₂ et les atomes voisins (oxygène et eau).

c) Distances interatomiques entre K₁ et les oxygènes voisins.

⊙ ATOME LOURD Ir, Rh, Fe

○ ATOME K

○ ATOME O

● ATOME C

⊙ H₂O

⊕ H₂O

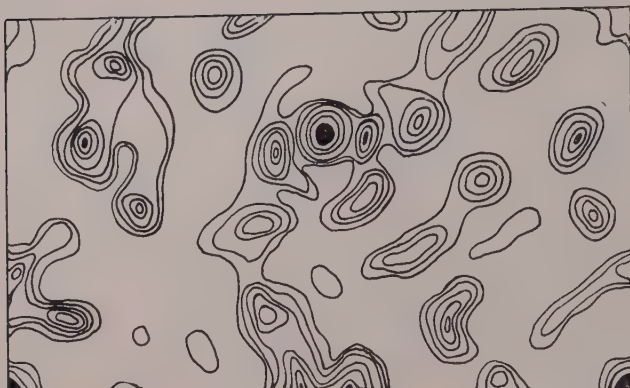
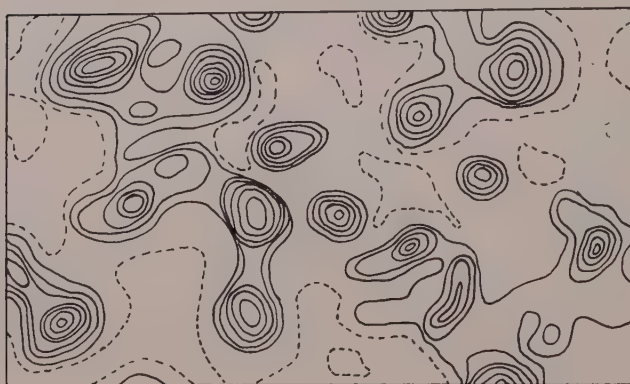
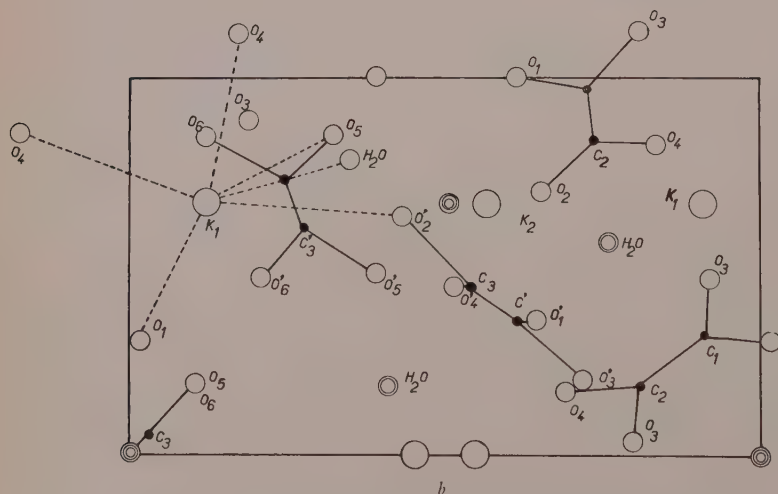


FIG. I-8.
Projection de Bragg de l'iridotrioxalate sur le plan $11\bar{2}0$.



a



b

FIG. I-9. — a) Projection de Bragg de l'iridotrioxalate sur le plan $11\bar{2}0$, soustraction faite de la contribution des atomes d'iridium et de potassium.

b) Distances interatomiques en projection sur le plan $11\bar{2}0$.

culaire à l'axe binaire semble plus enchevêtrée et moins bien résolue. Nous avons soustrait successivement des F_{obs} la contribution de Ir puis de K, en ajustant le facteur d'échelle de façon à minimiser le pic résiduel à la place de l'atome soustrait (fig. I-8, fig. I-9).

A mesure que les positions atomiques s'amélioraient, on déterminait le rapport

$$g \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = \frac{\bar{F}_o}{\bar{F}_c} \text{ en prenant ce rapport}$$

statistiquement pour de petits domaines de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Ainsi les corrections

d'extinction et d'absorption étaient faites globalement sur l'ensemble des F_{obs} et l'on pouvait préciser le coefficient d'agitation thermique des atomes du cristal, $B = 0,45$.

La valeur du coefficient de re-

$$R = \frac{\sum [|F_o| - |F_c|]}{\sum |F_o|} = 0,19 \text{ pour la}$$

projection perpendiculaire à A_2 en considérant tous les plans calculés dans

$$\text{le domaine } \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \leq 1,24 \text{ et } R = 0,14$$

si l'on considère seulement les couples de valeur $\sum [|F_o| - |F_c|]$ où $F_o \neq 0$.

Pour la projection de Bragg perpendiculaire à A_3 donc non centrée, $R = 0,15$ après quelques essais de séries différence $F_o - F_c$. Étant donné les poids atomiques très différents des atomes de la maille, le grand nombre d'atomes (72 dans la maille dont 13 indépendants) les erreurs faites sur les facteurs de structure observés, il semble difficile d'obtenir des résultats plus précis.

Les facteurs de structure F_c ont été calculés en prenant les coordonnées des carbones dans les positions les plus probables qu'ils occuperaient dans l'ion C_2O_4 , car si sur les projections de Fourier-Bragg on voyait un pic représentant l'atome de C, il était souvent déplacé par rapport à sa position véritable par les atomes d'oxygène voisins.

Description de la structure.

Les positions des atomes dans l'iridotrioxalate sont données dans le tableau suivant

	x/a	y/b	z/c
Ir	0,513	0	0,667
K ₁	0,908	0	0,667
K ₂	0,448	0,568	0,333
O ₁	0,362	0,388	0,152
O ₂	0,565	0,362	0,020
O ₃	0,275	0,190	0,230
O ₄	0,478	0,168	0,094
O ₅	0,592	0,680	0,095
O ₆	0,792	0,882	0,098
C ₁	0,365	0,284	0,165
C ₂	0,472	0,272	0,087
C ₃	0,710	0,764	0,056
H ₂ O	0,220	0,630	0,092

6 atomes d'oxygène forment autour de l'atome d'iridium un octaèdre légèrement déformé et les 3 groupes C₂O₄ sont plans, résultat déjà constaté dans l'acide oxalique cristallisé.

Le groupe C₂O₄ représenté dans la structure par O₅ O₆ C₃ et leurs homologues O'₅ O'₆ O'₃ dans l'opération de l'axe binaire, a sa liaison C-C perpendiculaire à cet axe, les atomes d'oxygène O₅ O'₅ étant liés à Ir.

D'autre part les atomes O₁ O₂ O₃ O₄, C₁ C₂ forment un deuxième groupement C₂O₄ dont O₁ et O₂ sont liés à l'atome lourd de même que O'₁ O'₂, homologues de O₁O₂ dans l'opération de symétrie (fig. I-10) autour de l'axe binaire.

La distance de Ir aux 6 oxygènes qui l'entourent est en moyenne 1,98 Å et les ions complexes Ir (C₂O₄)₃ sont reliés entre eux par les potassium.

Nous avons comparé la structure de l'ion C₂O₄ dans l'iridotrioxalate aux dimensions de cet ion données par Ahmed et Cruickshank (Ahmed et Cruickshank, 1953). Leurs résultats étaient obtenus par « raffinement » à partir des diverses structures élaborées par Robertson Woodward, Brill Hermann Peters sur l'acide oxalique cristallisé (Brill Hermann Peters, 1942); (Robertson et Woodward, 1936).

Les distances des liaisons C—O données ci-dessus pour l'iridotrioxalate ne peuvent être aussi précises que celles de Cruickshank, leur comparaison montre seulement que l'ion C₂O₄ est très stable et que même dans une combinaison complexe comme celle-ci, il ne subit que de petites variations.

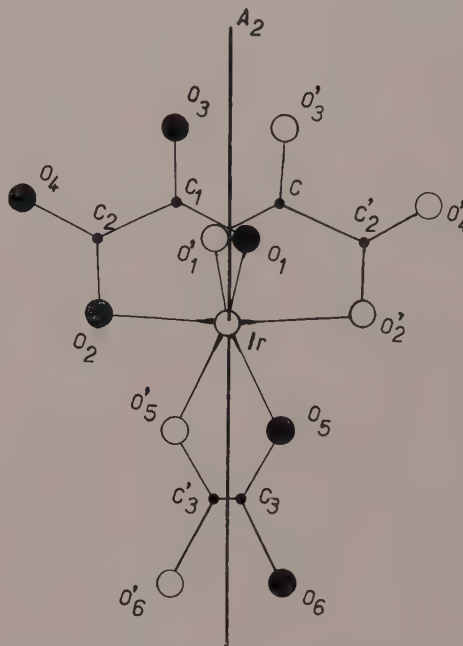
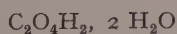
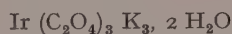


FIG. I-10. — Schéma de l'ion Ir (C₂O₄)₃.
Les oxygènes noirs sont au-dessus du plan de l'iridium.

L'étude d'une structure à « atomes lourds » a l'inconvénient de diminuer beaucoup la précision des positions des atomes légers. Si celle de l'atome d'iridium est déterminée à moins de 0,005 Å il n'en est pas de même pour les oxygènes : la précision est environ 0,005 de maille soit environ 0,05 Å au maximum. Sur les liaisons Ir-O ou K-O l'erreur ne dépend guère que de la position de l'oxygène. Les derniers calculs de facteurs de structure, où les variations sur



C—C	= 1,529 Å
C—O ₁	= 1,285 Å
C—O ₂	= 1,187 Å
C—C—O ₁	= 112°34'
C—C—O ₂	= 121°38'
O ₁ —C—O ₂	= 125°48'



C ₃ —C' ₃	= 1,55 Å	C ₁ —C ₂	= 1,49 Å
C ₃ —O ₆	= 1,23 Å	C ₁ —O ₁	= 1,17 Å
C ₃ —O ₅	= 1,24 Å	C ₁ —O ₃	= 1,23 Å
C—C—O ₁	= 110°	C ₂ —O ₂	= 1,21 Å
C—C—O ₂	= 121°40'	C ₂ —O ₄	= 1,18 Å
O ₁ —C—O ₂	= 128°		

les positions atomiques étaient minimisées, ont légitimé ces conclusions.

Examinons maintenant les liaisons des ions complexes $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ entre eux (fig. I-7 et I-9).

L'atome K_1 est lié à 8 oxygènes : 4 atomes O_3 et 4 atomes O_6 , 2 atomes $\text{O}_3\text{O}'_3$ et 2 atomes $\text{O}_6\text{O}'_6$ appartenant au même ion complexe situé au niveau 0, puis 2 atomes O'_3 et O'_6 provenant de l'ion situé au niveau $c/3$, enfin 2 atomes O_3 et O_6 appartenant à l'ion situé au niveau $2c/3$.

L'atome K_2 est lié à 6 oxygènes.

O_1O_5 appartenant à l'ion complexe du niveau 0, l'atome $\text{O}_4\text{O}'_2$ de l'ion situé au niveau $c/3$ puis l'atome O'_4 de l'ion situé au niveau $2c/3$ et 1 molécule d' H_2O .

Dans l'étude de la structure, nous n'avons fait aucune hypothèse sur la position de H_2O et dans la projection de Fourier-Bragg non centro-symétrique perpendiculaire à l'axe ternaire, il est apparu un « pic » en position générale dont les coordonnées introduites dans le calcul des facteurs de structure les amélioraient.

A cette position $x(\text{H}_2\text{O})$, $y(\text{H}_2\text{O})$ correspondait un pic sur la projection de Bragg perpendiculaire à l'axe binaire. Ainsi nous avons retrouvé la présence de 6 molécules H_2O pour 3 $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$ dans la maille élémentaire, confirmant les résultats proposés par Delépine.

H_2O est reliée par une liaison H à O'_2 , liaison égale à 2,45 Å et à un atome d'oxygène O'_4 à une distance 2,58 Å.

Ainsi chaque atome d'oxygène est lié soit à 2 potassium soit à un iridium et 1 potassium, il semble que cette structure soit très stable et que l'iridotrioxalate figure parmi les complexes parfaits.

Les différentes liaisons Ir-O et K-O sont données dans le tableau ci-dessous :

$\text{Ir}-\text{O}_1 = 1,96 \text{ Å}$	$\text{K}_2-\text{O}_1 = 2,58 \text{ Å}$
$\text{Ir}-\text{O}_2 = 1,94 \text{ Å}$	$\text{K}_2-\text{O}_5 = 2,84 \text{ Å}$
$\text{Ir}-\text{O}_5 = 2,00 \text{ Å}$	$\text{K}_2-\text{O}'_2 = 3,15 \text{ Å}$
$\text{K}_1-\text{O}_3 = 2,97 \text{ Å}$	$\text{K}_2-\text{O}_4 = 3,09 \text{ Å}$
$\text{K}_1-\text{O}_6 = 3,08 \text{ Å}$	$\text{K}_2-\text{O}'_4 = 2,76 \text{ Å}$
$\text{K}_1-\text{O}'_6 = 3,2 \text{ Å}$	$\text{K}_2-(\text{H}_2\text{O}) = 2,65 \text{ Å}$
$\text{K}_1-\text{O}'_3 = 3,2 \text{ Å}$	

$$\text{O}_2-\text{H}_2\text{O} = 2,45 \text{ Å}$$

$\text{O}_1-\text{O}_2 = 2,70 \text{ Å}$	$\text{C}_1-\text{O}_3 = 1,23 \text{ Å}$
$\text{O}_3-\text{O}'_4 = 2,66 \text{ Å}$	$\text{C}_2-\text{O}_2 = 1,21 \text{ Å}$
$\text{O}_5-\text{O}'_5 = 2,60 \text{ Å}$	$\text{C}_2-\text{O}_4 = 1,18 \text{ Å}$
$\text{O}_6-\text{O}'_6 = 2,66 \text{ Å}$	$\text{C}_3-\text{C}_3 = 1,55 \text{ Å}$
$\text{C}_1-\text{C}_2 = 1,49 \text{ Å}$	$\text{C}_3-\text{O}_5 = 1,23 \text{ Å}$
$\text{C}_1-\text{O}_1 = 1,17 \text{ Å}$	$\text{C}_3-\text{O}_6 = 1,24 \text{ Å}$

Facteurs de structure calculés et observés pour l'iridotrioxalate de potassium.

hkl	$ F_o $	F_c	hkl	$ F_o $	F_c
003	239	298			
006	185	192			
009	190	189			
0012	171	176			
$\bar{1}10$	90	— 89	$\bar{1}1\bar{1}$	137	138
$\bar{1}11$	155	196	$\bar{1}1\bar{2}$	124	126
$\bar{1}12$	148	194	$\bar{1}\bar{1}\bar{3}$	98	— 85
$\bar{1}13$	115	— 89	$\bar{1}\bar{1}\bar{4}$	60	46
$\bar{1}\bar{1}4$	92	104	$\bar{1}\bar{1}\bar{5}$	137	136
$\bar{1}\bar{1}5$	73	67	$\bar{1}\bar{1}\bar{6}$	73	— 58
$\bar{1}\bar{1}6$	63	— 63	$\bar{1}\bar{1}\bar{7}$	75	80
$\bar{1}\bar{1}7$	107	125	$\bar{1}\bar{1}\bar{8}$	85	83
$\bar{1}\bar{1}8$	85	62	$\bar{1}\bar{1}\bar{9}$	57	— 32
$\bar{1}\bar{1}9$	0	— 25	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}0$	72	66
$\bar{1}\bar{1}10$	64	63	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}1$	82	71
$\bar{1}\bar{1}11$	64	67	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}2$	62	— 49
$\bar{1}\bar{1}12$	29	— 17	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}3$	60	30
$\bar{1}\bar{1}13$	72	76			
$\bar{2}20$	229	243	$\bar{2}2\bar{1}$	96	116
$\bar{2}21$	0	14	$\bar{2}2\bar{2}$	36	— 25
$\bar{2}22$	56	— 29	$\bar{2}2\bar{3}$	242	289
$\bar{2}23$	239	212	$\bar{2}2\bar{4}$	0	27
$\bar{2}24$	32	0	$\bar{2}2\bar{5}$	24	— 50
$\bar{2}25$	17	— 30	$\bar{2}2\bar{6}$	195	201
$\bar{2}26$	215	231	$\bar{2}2\bar{7}$	0	26
$\bar{2}27$	0	— 23	$\bar{2}2\bar{8}$	40	— 39
$\bar{2}28$	53	60	$\bar{2}2\bar{9}$	154	153
$\bar{2}29$	156	159	$\bar{2}2\bar{1}0$	0	1
$\bar{2}210$	0	— 15	$\bar{2}2\bar{1}1$	0	6
$\bar{2}211$	0	14	$\bar{2}2\bar{1}2$	130	135
$\bar{2}212$	115	207			
$\bar{3}30$	71	— 78	$\bar{3}3\bar{1}$	111	117
$\bar{3}31$	153	188	$\bar{3}3\bar{2}$	240	236
$\bar{3}32$	66	62	$\bar{3}3\bar{3}$	133	— 129
$\bar{3}33$	152	— 80	$\bar{3}3\bar{4}$	92	88
$\bar{3}34$	164	162	$\bar{3}3\bar{5}$	176	171
$\bar{3}35$	92	43	$\bar{3}3\bar{6}$	89	— 53
$\bar{3}36$	64	— 66	$\bar{3}3\bar{7}$	66	32
$\bar{3}37$	130	135	$\bar{3}3\bar{8}$	82	124
$\bar{3}38$	79	62	$\bar{3}3\bar{9}$	95	— 100
$\bar{3}39$	45	— 56	$\bar{3}3\bar{1}0$	70	60
$\bar{3}310$	78	103	$\bar{3}3\bar{1}1$	112	111
$\bar{3}311$	62	52	$\bar{3}3\bar{1}2$	70	— 34
$\bar{3}312$	45	— 51			
$\bar{4}40$	118	126	$\bar{4}4\bar{1}$	77	90
$\bar{4}41$	39	39	$\bar{4}4\bar{2}$	52	— 17
$\bar{4}42$	57	67	$\bar{4}4\bar{3}$	184	173
$\bar{4}43$	140	132	$\bar{4}4\bar{4}$	79	105
$\bar{4}44$	39	18	$\bar{4}4\bar{5}$	0	1
$\bar{4}45$	49	45	$\bar{4}4\bar{6}$	113	96
$\bar{4}46$	147	120	$\bar{4}4\bar{7}$	74	69
$\bar{4}47$	0	17	$\bar{4}4\bar{8}$	22	35
$\bar{4}48$	47	55	$\bar{4}4\bar{9}$	96	94
$\bar{4}49$	118	96	$\bar{4}410$	42	44
$\bar{4}410$	0	5	$\bar{4}411$	0	— 2
$\bar{4}411$	42	37	$\bar{4}412$	88	90
$\bar{4}412$	73	63			

<i>hkl</i>	$ F_o $	F_c	<i>hkl</i>	$ F_o $	F_c	<i>hkl</i>	$ F_o $	F_c	<i>hkl</i>	$ F_o $	F_c
550	32	— 53				$\bar{1}0103$	81	80	$\bar{1}010\bar{3}$	87	76
551	155	180	55 $\bar{1}$	90	65	$\bar{1}0104$	0	— 6	$\bar{1}010\bar{4}$	39	44
552	84	72	55 $\bar{2}$	179	214	$\bar{1}0105$	39	33	$\bar{1}010\bar{5}$	67	— 57
553	64	— 47	55 $\bar{3}$	428	— 35	$\bar{1}0106$	45	37	$\bar{1}010\bar{6}$	66	62
554	186	186	55 $\bar{4}$	86	85	$\bar{1}0107$	59	57	$\bar{1}010\bar{7}$	60	47
555	96	99	55 $\bar{5}$	150	173						
556	39	— 30	55 $\bar{6}$	0	— 18	$\bar{1}1110$	0	25			
557	127	133	55 $\bar{7}$	62	70	$\bar{1}1111$	96	83	$\bar{1}111\bar{1}$	50	38
558	55	45	55 $\bar{8}$	126	138	$\bar{1}1112$	0	36	$\bar{1}111\bar{2}$	90	85
559	44	— 55	55 $\bar{9}$	62	— 56	$\bar{1}1113$	0	4	$\bar{1}111\bar{3}$	0	8
5510	125	122	55 $\bar{1}0$	20	14	$\bar{1}1114$	95	93	$\bar{1}111\bar{4}$	0	0
5511	0	33	55 $\bar{1}1$	102	95	$\bar{1}1115$	35	48	$\bar{1}111\bar{5}$	80	86
5512	0	— 36	55 $\bar{1}2$	42	— 44	$\bar{1}1116$	0	28	$\bar{1}111\bar{6}$	0	24
						$\bar{1}2120$	80	57			
660	77	81				$\bar{1}2121$	0	— 24	$\bar{1}212\bar{1}$	42	51
661	48	— 35	66 $\bar{1}$	59	46	$\bar{1}2122$	59	36	$\bar{1}212\bar{2}$	0	— 23
662	50	57	66 $\bar{2}$	0	1						
663	90	89	66 $\bar{3}$	103	100	010	87	— 89	540	60	61
664	0	— 7	66 $\bar{4}$	52	51	020	229	243	640	116	107
665	73	73	66 $\bar{5}$	24	22	030	60	— 77	740	52	38
666	90	86	66 $\bar{6}$	113	107	040	108	120	840	98	93
667	0	36	66 $\bar{7}$	51	45	050	32	— 50	940	36	38
668	42	52	66 $\bar{8}$	0	— 24	060	77	80			
669	85	75	66 $\bar{9}$	86	80	070	0	— 19			
6610	0	— 31	66 $\bar{1}0$	0	41	080	99	95	650	64	46
6611	58	50	66 $\bar{1}1$	0	— 62	090	18	26	750	82	79
6612	75	92	66 $\bar{1}2$	78	87	0100	102	106	850	39	28
						0110	0	26	0	45	44
						0120	60	58			
770	0	— 19									
771	124	134	77 $\bar{1}$	34	32				110	52	56
772	78	70	77 $\bar{2}$	125	153				111	120	155
773	0	14	77 $\bar{3}$	0	0	110	52	56	112	62	61
774	141	142	77 $\bar{4}$	50	32	220	157	142	113	33	34
775	45	37	77 $\bar{5}$	104	98	330	133	137	114	155	140
776	0	15	77 $\bar{6}$	0	— 4	440	120	135	115	112	130
777	110	106	77 $\bar{7}$	62	71	550	82	74	116	82	68
778	0	20	77 $\bar{8}$	114	107	660	110	112	117	107	94
779	0	1	77 $\bar{9}$	0	9	770	70	59	118	120	107
7710	119	106	77 $\bar{1}0$	42	38				119	0	21
7711	0	25	77 $\bar{1}1$	62	78				1110	60	58
						210	70	75	1111	64	62
880	99	97				310	64	62	1112	34	29
881	52	— 81	88 $\bar{1}$	60	62	410	85	85	1113	59	58
882	43	35	88 $\bar{2}$	37	— 41	510	67	71			
883	109	126	88 $\bar{3}$	94	58	610	70	64			
884	59	— 59	88 $\bar{4}$	51	52	710	99	74			
885	60	58	88 $\bar{5}$	40	— 29	810	60	67	220	157	142
886	95	85	88 $\bar{6}$	117	112	910	93	104	221	65	76
887	56	— 55	88 $\bar{7}$	56	54	1010	70	73	222	75	78
888	37	43	88 $\bar{8}$	26	— 12	1110	66	50	223	150	184
889	67	44	88 $\bar{9}$	90	82				224	28	39
									225	37	43
990	18	28				320	80	52	226	142	139
991	115	116	99 $\bar{1}$	44	40	420	128	126	227	42	48
992	44	44	99 $\bar{2}$	90	83	520	66	45	228	32	26
993	30	38	99 $\bar{3}$	42	49	620	104	103	229	124	116
994	87	83	99 $\bar{4}$	41	42	720	9	18	2210	20	33
995	50	63	99 $\bar{5}$	75	74	820	114	103	2211	0	33
996	0	28	99 $\bar{6}$	28	34	920	30	28	2212	78	80
997	74	83	99 $\bar{7}$	46	53	1020	68	70			
998	10	26	99 $\bar{8}$	83	83						
999	0	34	99 $\bar{9}$	0	30				330	133	137
						430	90	92	331	75	86
$\bar{1}0100$	103	106				530	85	79	332	106	115
$\bar{1}0101$	44	— 65	$\bar{1}010\bar{1}$	54	81	630	77	72	333	63	85
$\bar{1}0102$	62	56	$\bar{1}010\bar{2}$	50	— 49	730	77	78	334	78	82

hkl	$ F_o $	F_c	hkl	$ F_o $	F_c
830	49	41	335	63	69
930	67	66	336	44	53
1030	46	65			
337	44	80	550	77	77
338	80	77	551	56	62
339	52	57	552		45
3310	82	70	553	77	83
3311	76	71	554	80	72
3312	38	50	555	70	71
			556	70	72
			557	70	65
			558	50	65
440	120	135	559	63	68
441	40	31			
442	25	28			
443	103	119			
444	44	33	660	100	116
445	31	17	661	67	66
446	79	93	662	58	54
447	21	19	663	92	108
448	38	38	664	50	59
449	80	94	665	62	54
4410	19	22	666	90	82
4411	22	24	667	62	59
			770	65	64
			771	45	45
			772	50	37

Tous les F_{hkl} de l'espace réciproque avec $-7 < l < 7$ ont été mesurés et calculés ; on en a donné ici seulement quelques exemples.

STRUCTURE DU RHODOTRIOXALATE DE POTASSIUM ACTIF

Le rhodotrioxalate de potassium racémique a été préparé à partir du chlorure de rhodium et de sodium dissous dans une solution d'oxalate de potassium bouillante. Le liquide obtenu, concentré, dépose par évaporation lente des cristaux rouges trilineux. Ce sel peut être séparé en ses antipodes optiques par action d'une solution bouillante de nitrate de strychnine ; les sels de strychnine droits et gauches traités séparément par l'iodure de potassium et l'alcool donnent des solutions dextrogyres et lévogyres de rhodotrioxalate de potassium qui, par évaporation lente et recristallisation dans l'eau laissent déposer de beaux cristaux rouge vif aux faces très réfléchissantes. Ces cristaux ont un faciès différent des cristaux homologues de l'iridium : les faces prépondérantes sont les faces 1011, souvent très larges, la face 0001 très petite à la forme d'un triangle équilatéral, il apparaît aussi les faces 1010 et 2241. Werner avait déjà préparé ces cris-

taux, puis Jeager en étudia les formes cristallographiques et il ajoutait d'ailleurs que les mesures des angles des faces lui semblaient trop différentes de celles faites sur les composés d'iridotrioxalate actif pour que ces deux cristaux aient même structure et soient totalement isomorphes (Werner, 1912).

Mesure des paramètres. Groupe de symétrie.

Werner puis Delépine considéraient l'iridotrioxalate et le rhodotrioxalate de potassium comme parfaitement isomorphes, les expériences sur les racémiques actifs et leur syn-crystallisation en toutes proportions venant à l'appui de cette théorie, aussi pensions-nous que ces 2 sels appartenaient au même groupe de symétrie et que leurs paramètres cristallins seraient voisins.

L'étude aux rayons X des cristaux de rhodotrioxalate nous a révélé des différences essentielles quant à la maille cristalline, mais nous a confirmé l'identité des groupes de symétrie.

Un cliché de Laue dans la direction de l'axe ternaire prouve la symétrie ternaire du rhodotrioxalate mais la comparaison avec le cliché identique de l'iridotrioxalate laisse pressentir un arrangement moléculaire différent dans les 2 composés (fig. I-11 et fig. I-12).

Les périodicités sur les différents axes ont été mesurées sur les clichés de cristal tournant (rayonnement $K\alpha$ du molybdène) et les résultats sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} a = 11,26 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ \AA} & \text{Volume de la maille} \\ c = 20,06 \text{ \AA} \pm 0,02 \text{ \AA} & 2 \ 202,3 \text{ \AA}^3 \end{array}$$

Les clichés de Weissenberg effectués avec Cu $K\alpha$ autour des mêmes rangées cristallines confirment ces résultats quant aux paramètres, et les précisent. Le groupe de symétrie auquel appartient le cristal est : $D_3^4-D_3^2$, identique au groupe de l'iridotrioxalate.

Les extinctions systématiques sont

$$ool \text{ pour } l = 3n$$

hkl présent dans tous les ordres.

Ainsi il y a 6 molécules $Rh(C_2O_4)_3K_3, 2H_2O$ dans la maille cristalline soit une densité théorique de 2,351 proche de la densité mesurée : 2,345 de g/cm^3 .

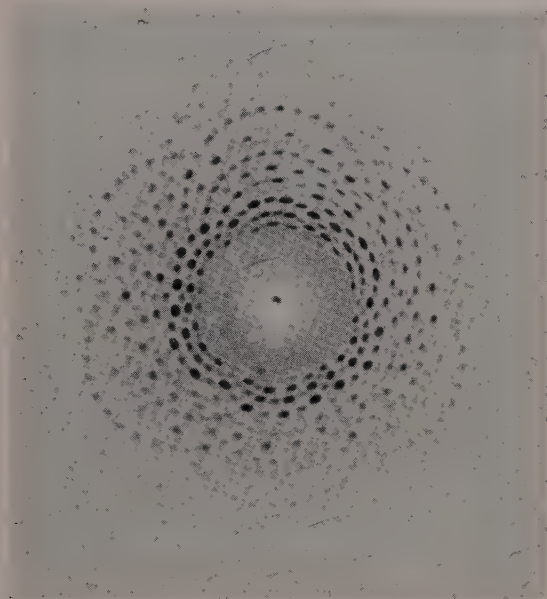


FIG. I-11. — Cliché de Laue de l'iridotrioxalate dans la direction de l'axe ternaire.

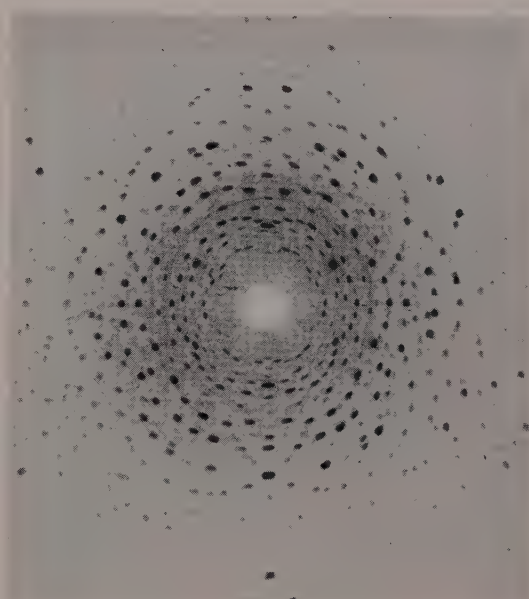


FIG. I-12. — Cliché de Laue du rhodotrioxalate dans la direction de l'axe ternaire.

Facteurs de structure.

Comme pour la structure de l'iridotrioxalate, on a utilisé pour le carbone et l'oxygène les facteurs de diffusion atomique proposés par Mac Weeny et pour le rhodium celui donné dans les Tables internationales.

Par la méthode statistique de Wilson, nous avons déterminé le facteur de température du cristal $e^{-2B \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)}$ avec $2B = 1,28$ et le facteur d'échelle : $k = 1,19$. A mesure que la structure s'améliore, le rapport $\overline{F}_{obs}/\overline{F}_{calc}$ considéré statistiquement pour de petits intervalles de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ permet par comparaison des facteurs de structure calculés et observés de préciser les 2 coefficients calculés ci-dessus ; la formule de Wilson donne une bonne approximation, puisque la valeur définitive du facteur de température était $2B = 1,18$.

Recherche de la structure.

Dans l'iridotrioxalate, il fallait situer dans la maille cristalline 72 atomes, la maille du rhodotrioxalate 2 fois plus grande, en contient 144, dont 25 indépendants.

Une projection de Patterson perpendiculaire à l'axe ternaire nous permet de comparer les positions des pseudo-atomes avec la projection similaire de l'iridotrioxalate. Les vecteurs Rh-Rh sont comparables aux vecteurs Ir-Ir et les coordonnées des atomes de rhodium sur cette projection seraient (fig. I-13) :

x/a	y/b
0,517	0
0	0,517
-0,517	-0,517

Comme il y a 6 atomes de rhodium dans la maille, il semble donc que 2 atomes de rhodium se projettent en un même « pic » de Patterson, ce que nous vérifierons sur la projection verticale.

Par comparaison avec la projection de Patterson perpendiculaire à l'axe ternaire de l'iridotrioxalate, on peut affirmer immédiatement que la répartition des potassium est différente. Les pics de Patterson Rh-K sont difficiles à repérer, par suite de la superposition des atomes de rhodium, les atomes d'oxygène qui entourent l'atome central se superposent eux aussi et il est quasi impossible de distinguer les vecteurs Rh-K des vecteurs Rh-(2O).

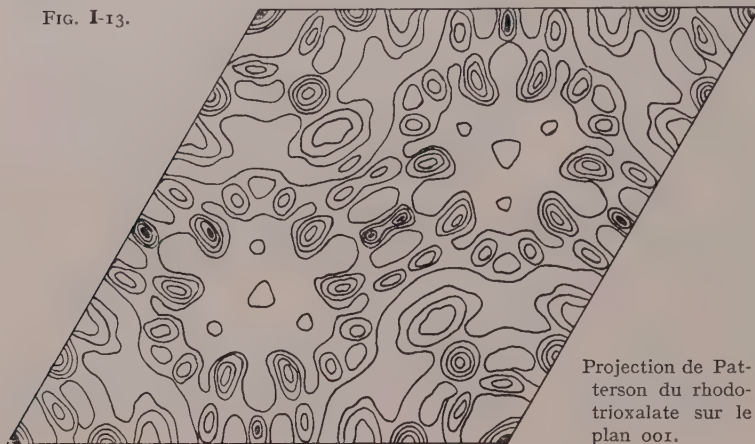
Nous avons fait l'hypothèse qu'au moins sur cette projection la répartition des atomes

d'oxygène autour de Rh était la même que dans l'ion Ir (C_2O_4)₃. Par éliminations successives des pics Ir-(2O) on est parvenu à déterminer grossièrement les coordonnées $x y$ des atomes de potassium. Il restait à situer ces atomes dans l'espace, soit à déterminer z .

les distances Ir-K doivent être du même ordre de grandeur dans les deux structures :

$$\begin{aligned} \text{Ir}_{(0)} \quad K_1 &= 4,3 \text{ \AA} \\ \text{Ir}_{(0)} \quad K_2 &= 3,6 \text{ \AA} \\ \text{Ir}_{(1/3)} \quad K_2 &= 4,6 \text{ \AA} \end{aligned}$$

FIG. I-13.



La projection de Patterson perpendiculaire à l'axe binaire s'est révélée très complexe malgré toutes les tentatives pour préciser les pseudo-atomes de Patterson : introduction de I^2_{hhl}/\hat{f}^2 dans la fonction de Patterson, soustraction du pic à l'origine, en suivant les méthodes que nous avons indiquées au chapitre précédent.

Sans ambiguïté nous avons distingué les pics Rh-Rh, ces atomes sont situés de part et d'autre des axes binaires et deux à deux avec les mêmes coordonnées $x y$. Voici les coordonnées définitives des 6 rhodium de la maille cristalline :

x/a	x/b	x/c
0,517	0	0,940
0	0,517	0,607
— 0,517	— 0,517	0,273
0	0,517	— 0,940
— 0,517	— 0,517	0,273
0,517	0	0,607

Ainsi la molécule Rh (C_2O_4)₃K₃, 2 H₂O n'est plus située sur un axe binaire.

Connaissant avec précision la position des atomes de rhodium, nous avons fait plusieurs hypothèses pour situer les atomes de potassium.

Nous avons essayé d'établir quelques analogies avec la structure de l'iridotrioxalate qui nous était connue : si l'ion complexe Rh (C_2O_4)₃ a même configuration que Ir (C_2O_4)₃

Ir₍₀₎ et Ir_(1/3) spécifiant les atomes d'iridium situés au niveau 0 et $\frac{1}{3}$; ces distances sont

les plus petites distances Ir-K dans la maille cristalline. Après plusieurs essais infructueux, on adopta une répartition des potassium dont les distances minima aux atomes de rhodium sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Rh-K}_2 &= 3,60 \text{ \AA} \\ \text{Rh-K}'_2 &= 3,66 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Projection de Patterson du rhodotrioxalate sur le plan oor .

Voici les coordonnées des potassium qui ont été introduites dans les calculs du facteur de structure

	x/a	x/b	x/c
K ₁	0,910	0	0,667
K' ₁	0,840	0	0,167
K ₂	0,315	0,490	0,425
K' ₂	0,450	0,510	— 0,080

A ces coordonnées, correspondent sur les projections de Patterson, des pseudo-atomes importants, ce qui justifie ce choix : 2 atomes K₂ et K'₂ sont en positions générales, donc se répètent 6 fois dans la maille cristalline, K₁ est en position particulière sur l'axe binaire (3 atomes par maille), et K'₁ occupe la deuxième position particulière possible dans ce groupe de symétrie aux niveaux 1/6, 1/2, 5/6 (3 atomes par maille).

Les facteurs de structure calculés avec les coordonnées du rhodium et des potassium pour les plans $\bar{h}hl$, $\bar{h}hl$ ne déterminaient pas avec certitude la phase de ces plans, car beaucoup d'entre eux sont faibles et la contribution des oxygènes et des carbones y est assez importante.

Par comparaison avec l'iridotrioxalate nous pensions disposer les oxygènes autour de l'atome central avec une configuration analogue, mais les distances entre les atomes de rhodium dans le cristal sont différentes de celles des atomes d'iridium. En effet nous avons :

$$\begin{aligned} \text{Ir-Ir} &= 6,5 \text{ \AA} \text{ et } \text{Rh-Rh} = 6,12 \text{ \AA} \\ \text{Rh-Rh} &= 7,06 \text{ \AA} \end{aligned}$$

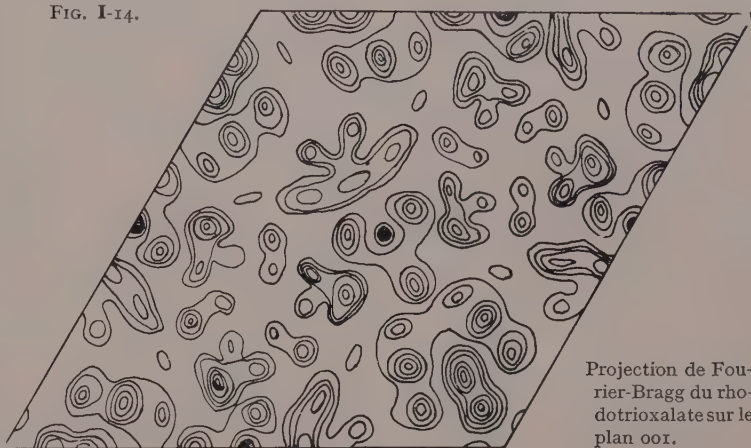
De ce fait les atomes d'oxygène de 2 ions $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ voisins sont à des distances trop courtes, bien inférieures au diamètre de l'ion oxygène, donc cette structure est impossible par empêchement stérique.

La projection de la densité électronique sur les plans 0001 et 1120 ont permis d'élaborer une nouvelle hypothèse sur la répartition des oxygènes. L'ion Rh (C₂O₄)₃ aurait une configuration différente de celle de l'ion Ir (C₂O₄)₃. Nous donnerons plus loin une description précise de l'ion Rh (C₂O₄)₃.

Plusieurs séries de projections de Fourier-Bragg suivies de calcul de facteur de structures ont donné des résultats très concordants pour les plans hko . Quant aux plans $\bar{h}hl, \bar{h}\bar{h}l$, la comparaison des facteurs de structure observés et calculés est beaucoup moins satisfaisante que pour l'iridotrioxalate. Ceci est probablement la conséquence du grand nombre d'atomes qui s'enchevêtrent sur la projection de Fourier-Bragg

perpendiculaire à l'axe binaire, le paramètre $c = 20.06 \text{ \AA}$ est très grand et un déplacement très petit de la cote d'un atome entraîne des

FIG. I-14.

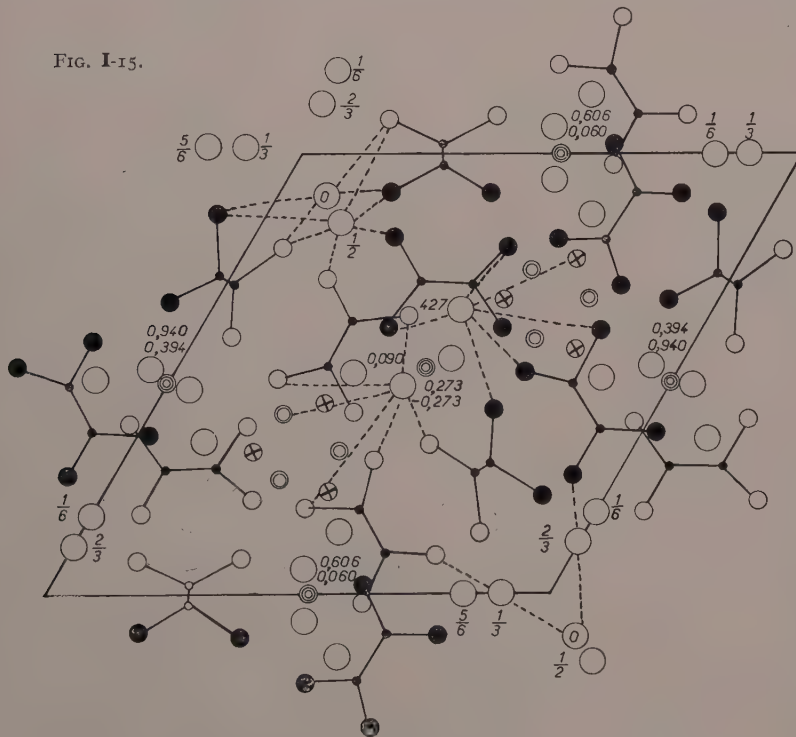


Projection de Fourier-Bragg du rhodotrioxalate sur le plan oox.

variations notables des facteurs de structure et des distances interatomiques. On peut invoquer aussi d'autres raisons qui ont entraîné des erreurs notables sur les facteurs observés: la première est le nombre très grand des plans faibles et l'erreur sur l'évaluation des taches

faibles est beaucoup plus grande que sur les taches fortes malgré toutes les corrections que l'on peut apporter aux mesures d'intensité ; la deuxième est due à la longueur d'onde des rayons X employés pour les clichés de Weissenberg du rhodotrioxalate. L'emploi du rayonnement $K\alpha$ du molybdène nous était interdit, car la séparation des strates était impossible sur tout sur les clichés dont l'axe de rotation était oz ; tous les clichés de Weissenberg ont été exécutés avec la radiation $K\alpha$ du cuivre et ceci nous a apporté des erreurs d'absorption notables qu'il était impossible de corriger et de plus les cristaux n'avaient pas l'avantage, comme l'iridotrioxalate, de présenter une pointe fine ; ils avaient la forme de prismes déformés, difficiles à

FIG. I-15.

Distances interatomiques du rhodotrioxalate en projection sur le plan oor .

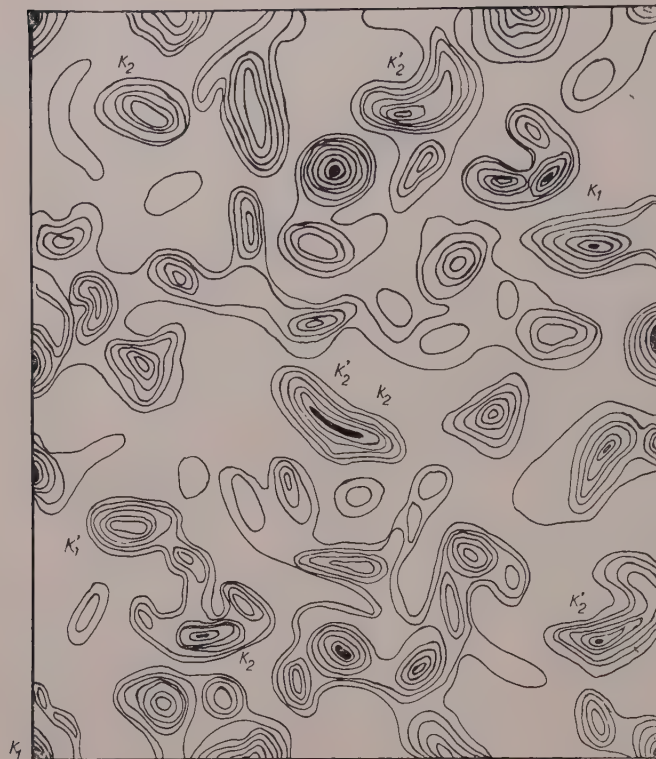


FIG. I-16.

Projection de Fourier-Bragg du rhodotrioxalate sur le plan $11\bar{2}0$.

orienter surtout quand ils étaient très petits (fig. I-14, I-15 et I-16).

Ainsi il semble que nous ne pouvions pas améliorer les résultats obtenus quant aux positions atomiques, par suite des erreurs expérimentales sur les facteurs observés et du grand nombre de paramètres à déterminer.

Les coordonnées atomiques qui nous ont semblé les plus satisfaisantes sont les suivantes

	x/a	y/b	z/c
Rh	0,517	0	0,940
K ₁	0,907	0	0,667
K' ₁	0,844	0	0,167
K ₂	0,330	0,490	0,427
K' ₂	0,460	0,520	0,909
O ₁	0,370	0,365	0,332
O ₂	0,360	0,535	0,275
O ₃	0,155	0,340	0,371
O ₄	0,140	0,430	0,335
O ₅	0,595	0,670	0,325
O ₆	0,740	0,840	0,290
O' ₁	0,350	0,370	0,205
O' ₂	0,565	0,360	0,265
O' ₃	0,290	0,220	0,125
O' ₄	0,495	0,200	0,172

	x/a	y/b	z/c
O' ₅	0,670	0,605	0,210
O ₆	0,830	0,765	0,180
C ₁	0,261	0,345	0,342
C ₂	0,253	0,451	0,315
C ₁	0,360	0,292	0,174
C' ₂	0,482	0,282	0,206
(H ₂ O) ₁ ..	0,320	0,56	0,150
(H ₂ O) ₂ ..	0,250	0,585	— 0,05

Description de la structure.

Nous allons comparer les structures du rhodotrioxalate et de l'iridotrioxalate actif. Leur différence essentielle est la forme de l'ion complexe. En effet pour le sel d'iridium un des groupes C₂O₄ est en position particulière sur l'axe binaire. Cet axe est dans le plan formé par O₅ O'₅ O₆ O'₆ et perpendiculaire à la liaison C₃C'₃, les atomes O₅ O₆ C₃ étant à une cote oz supérieure à celle de l'atome central. Ceci n'existe plus pour Rh (C₂O₄)₃ puisque l'ion n'est pas sur l'axe binaire, le groupe C₂O₄ peut se déformer et ces 6 atomes étant à peu près dans un même plan, celui-ci n'est plus parallèle à l'axe binaire (fig. I-15).

Dans l'iridotrioxalate, les 2 autres groupements C₂O₄ se déduisaient l'un de l'autre par l'opération de l'axe binaire,

le groupement O₁O₂O₃O₄, était situé à une cote supérieure à celle de l'atome d'iridium et il était placé du même côté que O'₅O'₆C'₃. Dans le rhodotrioxalate les 2 groupements O₁O₂O₃O₄ et O'₁O'₂O'₃O'₄ sont indépendants et le groupement O'₁O'₂O'₃O'₄ ainsi que O₅O₆C₃, sont situés au-dessus de l'atome central. Ceci est schématisé sur la figure I-17. D'autre part dans les 2 sels actifs, l'enchaînement des atomes est semblable. Dans le rhodotrioxalate, il y a 2 potassium K₁ et K'₁ en position particulière alors qu'il n'y en avait qu'un seul dans le sel d'iridium. De même il y a 2 potassium K₂ et K'₂ en position générale, mais par analogie avec le sel d'iridium, les atomes K₂, K'₂ sont liés chacun à 6 oxygènes et K₁, K'₁ à 8 oxygènes. Ainsi la déformation de l'ion complexe a déterminé un déplacement des potassium tel que les liaisons K-O soient comprises entre 2,6 et 3,1 Å, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celles de l'iridium.

Nous n'avons pas cherché à obtenir pour le sel de rhodium une détermination précise des positions atomiques, mais simplement à avoir un

aperçu de sa structure, afin de la comparer à celle de l'iridium.

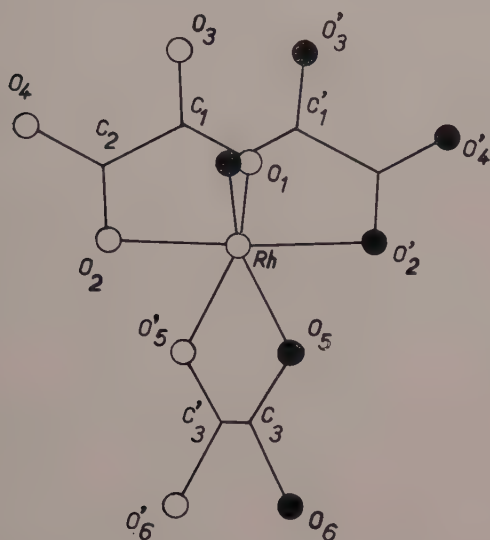


FIG. 1-17. — Schéma de l'ion $Rh(C_2O_4)_3$.

Les structures des sels actifs du rhodium et de l'iridium étant différentes, on peut penser qu'il en est de même pour les sels racémiques. Nous avons alors étudié la maille élémentaire de ces 2 complexes.

Maille élémentaire de l'iridotrioxalate et du rhodotrioxalate racémiques.

L'iridotrioxalate et le rhodotrioxalate racémiques cristallisent tous deux dans le système triclinique avec 4,5 H_2O . Le composé d'iridium est jaune, tabulaire aux faces très brillantes. Zambonini (1909) en a fait l'étude cristallographique (Zambonini 1909, 1930). Les cristaux de rhodotrioxalate ont été décrits par Duffet (Duffet, 1902), ils ont un faciès identique à ceux d'iridium. Les cristaux dont nous disposions étaient tout à fait semblables à ceux décrits par les auteurs ci-dessus et nous voulions vérifier si aux rayons X les 2 sortes de cristaux étaient isomorphes. La maille triclinique de l'iridotrioxalate de potassium a pour paramètres :

$$\begin{array}{lll} a = 12,5 \text{ \AA} & b = 6,75 \text{ \AA} & c = 10,46 \text{ \AA} \\ \alpha = 93^\circ 36' & \beta = 102,57' & \gamma = 84^\circ 53' \end{array}$$

soit 2 molécules $Ir(C_2O_4)_3K_3$, 4,5 H_2O par maille cristalline. La densité théorique est alors 2,55 et celle mesurée 2,500.

L'identité des clichés de rhodotrioxalate et d'iridotrioxalate ne fait pas de doute et l'on peut affirmer qu'ils sont isomorphes.

BIBLIOGRAPHIE

- AHMED et CRUICKSHANK (1953). — *Acta Cryst.*, 6, 385.
 BRILL, HERMANN et PETERS (1942). — *Ann. Phys. Dtsch.*, 42, 357.
 CHARONNAT (1931). — Thèse de Doctorat, Paris.
 COCHRAN, W. (1951). — *Acta Cryst.*, 4, 81.
 COCHRAN et LIPSON (1953). — *The Structure Determination*, Bell and Sons, Londres.
 CRUICKSHANK (1949). — *Acta Cryst.*, 2, 65.
 DELÉPINE (1914). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 159, 239.
 DELÉPINE (1917). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4^e série, 22, 157.
 DELÉPINE (1934). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5^e série, 1, 1256.
 DUFFET (1902). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 25, 125.
 GIALDINI (1908). — *Gazz. chim. ital.*, 11, 485.
 JAEGER (1919). — *Rec. Trav. chim., Pays-Bas*, 38, 171.
 MACGILLAVRY et ses collaborateurs (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 478.
 MACWEENY (1951). — *Acta Cryst.*, 4, 513.
 RAPPENEAU, P. (1945). — Diplôme d'Études Supérieures, Paris.
 ROBERTSON et WOODWARD (1936). — *J. chem. Soc., G. B.*, 1817.
 ROSENHEIM (1899). — *Z. anorg. allg. Chem., Dtsch.*, 20, 281.
 VEZES et DUFFOUR (1909). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 5, 869.
 WERNER (1912). — *Ber. dtsch. chem. gesellsch.*, 45, 3061.
 WERNER (1914). — *Ber. dtsch. chem. gesellsch.*, 47, 1954.
 WERNER (1912). — *Neue Auschaungen auf dem gebiete der anorganischen Chemie*.
 ZAMBONINI (1909). — *Z. Krystallogr., Dtsch.*, 47, 620.
 ZAMBONINI (1930). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 53, 443.

Une méthode rapide pour mesurer la densité d'un cristal⁽¹⁾

PAR J. A. WUNDERLICH ⁽²⁾,

Institut National de Recherche Chimique Appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris (4^e), France.

Sommaire. — Nous avons mis au point une méthode rapide pour mesurer par flottaison la densité d'un cristal à des températures comprises entre -110 et $+200^{\circ}$ C environ. La méthode est basée sur le fait suivant : en général le coefficient de dilatation thermique d'un liquide est environ dix fois supérieur à celui d'un solide. On amène le cristal à une position d'équilibre au sein d'un liquide pur en faisant varier la température, c'est-à-dire la densité du liquide. Cette méthode permet de mesurer des valeurs de densité comprise entre $0,8$ et $2,5$ g/cm³ environ avec une précision de l'ordre de $0,01$ g/cm³.

Remarques générales.

Les cristallographes ne mesurent généralement la densité des corps qu'ils étudient que pour confirmer le nombre d'unités asymétriques par maille élémentaire ; mais une valeur exacte de la densité devient vraiment nécessaire lorsque la composition chimique est restée incertaine, même après analyse. Ainsi, connaissant le volume de la maille, la densité du composé et le nombre d'unités asymétriques par maille, nous pouvons calculer le poids moléculaire et vérifier ainsi la formule supposée.

Ceci est précisément le cas des hydrates de la soude (Wunderlich, 1958 a, b), dont l'analyse est délicate et qu'il est difficile d'isoler à l'état pur. En raison des difficultés particulières de manipulation de ces cristaux — rappelons qu'ils sont très hygroscopiques et sensibles à la carbonatation — les techniques par flottaison nous ont paru mieux adaptées et susceptibles de fournir une mesure précise de la densité.

Rappelons que la méthode de flottaison consiste à immerger le cristal dans des liquides de densité variable.

Cette densité est mesurée soit à l'aide d'un picnomètre, soit en mesurant l'indice de ré-

fraction et en se rapportant à une courbe de densité/indice de réfraction (Midgley, 1951).

Straumanis (1953) a construit un picnomètre spécial permettant de suspendre un cristal dans un mélange liquide dont on fait varier la température. Cette méthode est très précise ($0,01$ % environ) mais demande au moins trois heures par mesure ainsi qu'une calibration très poussée du picnomètre et du thermomètre. De plus, les mesures sont limitées à la température ambiante et l'écart des températures de flottaison est de 15° environ.

Pour mesurer les densités d'échantillons de désoxyribonucléate de sodium (Na DNA), Franklin et Gosling (1953) ont opéré par flottaison dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone à des températures comprises entre -10° C et $+30^{\circ}$ C. La densité du solide a été obtenue en se référant à la courbe reliant la densité du liquide à la température.

Nous avons utilisé la même technique que Franklin et Gosling mais nous n'étions malheureusement pas au courant de leurs travaux quand nous avons entrepris nos propres expériences.

Nous avons cependant étendu cette méthode pour permettre la mesure des densités comprises entre $0,8$ et $2,5$ g/cm³ à des températures variant de -110° C à $+200^{\circ}$ C environ.

Notons enfin que cette méthode dépend du fait que la densité est fonction de la température et qu'en général le coefficient de dilatation thermique d'un liquide est environ

(1) Une note moins détaillée sur cette méthode a été publiée dans *Acta Crystallographica* (Wunderlich, 1957).

(2) Adresse actuelle : Chemistry School, Institute of Technology, University of Minnesota, Minneapolis 14, Minnesota, U. S. A.

dix fois supérieur à celui d'un solide. Plus cet écart est grand, plus seront précises les mesures de densité du solide.

Partie expérimentale.

La méthode consiste à faire flotter les cristaux dans un liquide pur, en faisant varier soigneusement la température, donc la densité du liquide.

Appareil. — Nous représentons l'appareil sur la figure 1, monté pour effectuer des mesures de densités à basse température.

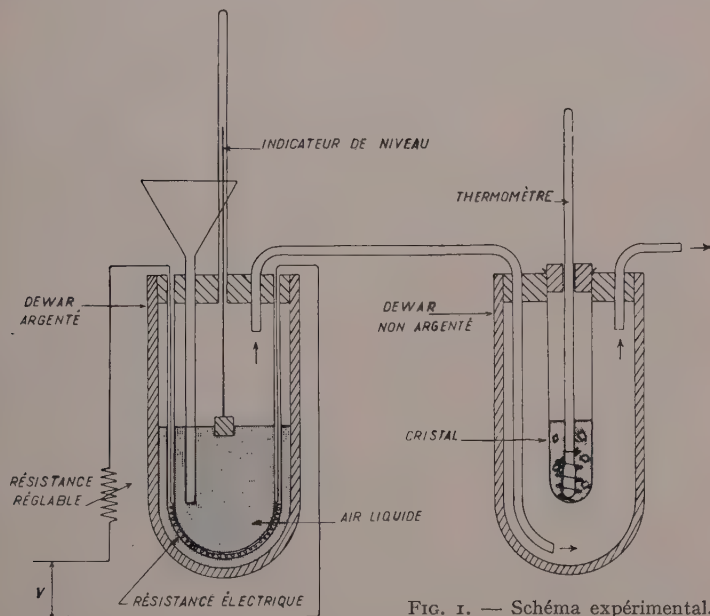


FIG. 1. — Schéma expérimental.

Il consiste en un Dewar d'un litre, non argenté, fermé par un bouchon, percé de trois trous. Les deux trous latéraux sont réservés aux tubes d'entrée et de sortie d'air et celui du centre, au tube à essai (15 cm de long et 2 cm de diamètre) dans lequel la suspension est effectuée. Une spirale souple en fil métallique entoure le réservoir du thermomètre, ce qui permet de l'utiliser comme agitateur, tout en protégeant le réservoir de mercure et le fond du tube à essai contre les risques de cassure. Le tube contenant les cristaux et 5 cm³ de liquide est refroidi ou chauffé par un courant d'air sec, à débit constant.

Pour atteindre de basses températures, on peut faire bouillir de l'air liquide, à l'aide d'une résistance électrique contrôlée par un transfor-

mateur variable. On peut également refroidir de l'air comprimé, préalablement séché, en le passant dans une spirale de cuivre immergée dans un bain de neige carbonique/éther ou glace/sel selon la température voulue.

Pour faire des mesures au-dessus de la température ambiante, il suffit simplement de chauffer de l'air comprimé.

Dans tous ces cas la température est contrôlée facilement par le débit d'air et la température de suspension est stabilisée en dix minutes au plus.

Chaque cristal ou fragment de cristal donne toujours différentes valeurs de la densité, à cause des défauts (cavités, clivage, etc.). Par conséquent il est souhaitable de choisir une douzaine de cristaux, le plus lourd donnant la valeur la plus approchée.

Choix du liquide. — Les halogénures aliphatiques et aromatiques, ainsi que le sulfure de carbone et plusieurs composés aromatiques nitrés se prêtent bien à cette méthode.

En général il existe un grand écart entre leurs points de fusion et d'ébullition, et le liquide ne devient pas visqueux au voisinage de leur point de fusion. Pour ces liquides, le coefficient d'expansion thermique est égal à $1,5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{°C}$ environ. Pour les composés minéraux, ce coefficient varie de 0,3 à $1,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{°C}$ environ.

Notons que le « Fréon » (CF_2Cl_2) est exceptionnel, ne gelant qu'à -160°C pour une variation totale de densité de 1,90 g/cm³ (-160°C) à 1,48 g/cm³ (-28°C). Son coefficient d'expansion thermique élevé ($3,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{°C}$) permet d'effectuer des mesures plus précises qu'avec les autres liquides.

Sur le tableau I ci-après, nous présentons une liste de 46 liquides permettant de mesurer des densités variant de 0,8 à 3,3 g/cm³ à des températures s'étalant entre -110 et $+200^\circ \text{C}$ environ. Les valeurs dans la troisième colonne ont été extrapolées d'après les valeurs de densité mesurées à plusieurs températures (Timmermans, 1950). Les valeurs dans les autres colonnes ont été tirées du même ouvrage.

TABLEAU I.

Tableau permettant de tracer la droite qui relie, pour chaque liquide indiqué, la densité et la température.

LIQUIDE	T. F. (1) (° C)	ρ extrapolé à la T. F. (g/cm ³)	T. E. (1) (° C)	ρ mesuré à 30° C (sauf indication) (g/cm ³)
Acétone.....	— 95	0,916	56,1	0,7846 (25° C)
Éthyle de benzène.....	— 95	0,968	136,25	0,8581
Toluène.....	— 95	0,974	110,8	0,8577
Chlorure d'isopropyle.....	— 117	1,034	34,8	0,8491
Chlorure de butyle normal.....	— 123	1,042	78,5	0,8755
Pyridine.....	— 41,5	1,044	115,4	0,9781 (25° C)
Chlorure d'isobutyle.....	— 131	1,045	68,8	0,8662
Acide acétique.....	— 16,6	1,054	118,1	0,9835 (80° C)
Chlorure de propyle normal.....	— 122,3	1,069	46,7	0,8799
Quinoline.....	— 15,6	1,121	237,1	1,0478 (80° C)
p-nitrotoluène.....	+ 51,6	1,125	238,5	1,1039 (75° C)
Chlorure d'éthyle.....	— 137	1,134	12,3	0,9239 (0° C)
o-chlorotoluène.....	— 36,5	1,136	159,2	1,0728
Chlorobenzène.....	— 45,2	1,177	131,7	1,0955
o-nitrotoluène.....	— 3,2	1,185	221,7	1,1041 (80° C)
p-dichlorobenzène.....	+ 53,2	1,251	173,8	1,2207 (80° C)
o-nitrophénol.....	+ 45,0	1,288	217,2	1,2482 (80° C)
Chlorure d'éthylène.....	— 35,3	1,333	83,5	1,2383
o-chloronitrobenzène.....	+ 44,2	1,349	245,7	1,2508 (135,3° C)
Chlorure d'éthylidène.....	— 97,5	1,360	57,3	1,1601
Acide chloracétique.....	+ 62,8	1,373	189,4	1,3518 (79,3° C)
Bromure d'isoamyle.....	— 111,9	1,373	120,7	1,1899
p-bromotoluène.....	+ 26,7	1,398	185,0	1,3319 (80° C)
Dichlorure de méthylène.....	— 96,5	1,424	40,2	1,3255 (20° C)
2 : 4 dinitrophénol.....	+ 112,9	1,436	—	1,4157 (132,5° C)
Sulfure de carbone.....	— 108,5	1,450	46,25	1,2483
Bromure d'isobutyle.....	— 117,4	1,467	91,4	1,2498
Bromure de butyle normal.....	— 112,3	1,516	101,6	1,2612
Bromobenzène.....	— 30,6	1,562	156,1	1,4142 (80° C)
Bromure de propyle normal.....	— 109,8	1,567	70,9	1,3348
Chloroforme.....	— 63,5	1,643	61,27	1,598 (15° C)
Tétrachlorure de carbone.....	— 23	1,677	76,7	1,5748
1, 1, 2, 2, tétrachloroéthane.....	— 42,5	1,693	146,2	1,5786
Bromure d'éthyle.....	— 118,6	1,732	38,4	1,4403
Iodure d'isobutyle.....	— 93,5	1,795	120,8	1,5869
Iodure de butyle normal.....	— 103	1,816	130,4	1,5989
Dichlorodifluorométhane (« Fréon »).....	— 160	1,900	— 28	1,486 (— 30° C)
Iodobenzène.....	— 31,3	1,909	188,4	1,7391 (80° C)
Iodure d'isopropyle.....	— 90	1,916	89,5	1,6850
Iodure de propyle normal.....	— 98,7	1,974	102,4	1,7300
Dibromure d'éthylène.....	+ 9,9	2,210	131,6	2,1597
Iodure d'éthyle.....	— 110,9	2,230	72,3	1,9133
Iodure de méthyle.....	— 66,45	2,521	52,5	2,2510
Bromure de méthylène.....	— 52,7	2,684	97,0	2,4713
Bromoforme.....	+ 8,3	2,920	149,2	2,8646
Iodure de méthylène.....	+ 6,1	3,342	180	3,2944

(décomp.)

(1) T. F. : température de fusion ; T. E. : température d'ébullition.

Discussion de la précision.

Pour tous les liquides, nous avons supposé que la densité varie linéairement avec la température. Cette approximation nous permet néanmoins de mesurer la densité du liquide avec une précision de 0,01 g/cm³.

Il suffit que la température de suspension soit à $\pm 30^\circ\text{C}$ environ de celle à laquelle ont été mesurés les paramètres de la maille pour obtenir une précision de 0,01 g/cm³ pour la densité du cristal.

Des mesures faites sur des composés de

densité connue ont donné des résultats à $\pm 0,01\text{ g/cm}^3$.

La précision sur les densités des hydrates de la soude (mesures faites entre -60 et -100°C) était également de 0,01 g/cm³, sauf dans le cas de NaOH.H₂O, où la différence entre la densité mesurée et calculée d'après les paramètres de la maille était de 0,03 g/cm³ (Wunderlich, 1958 a, b).

Nous pouvons donc affirmer qu'en général cette méthode permet de mesurer, en dix minutes environ, la densité d'un cristal, avec une erreur ne dépassant pas 1 %.

BIBLIOGRAPHIE

- FRANKLIN, R. E. et GOSLING, R. G. (1953). — *Acta Cryst.*, 6, 678.
 MIDGLEY, H. G. (1951). — *Acta Cryst.*, 4, 565.
 STRAUMANIS, M. E. (1953). — *Amer. Mineral.*, 38, 662.
 TIMMERMANS, J. (1950). — *Physico-chemical Constants of Pure Organic Compounds*. Elsevier, Amsterdam.

- WUNDERLICH, J. A. (1957). — *Acta Cryst.*, 10, 433.
 WUNDERLICH, J. A. (1958 a). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*
 WUNDERLICH, J. A. (1958 b). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
 (1958). LXXXI, 223-6.

Mobilité des ions silicium et aluminium dans les cristaux de feldspath

PAR J. WYART ET G. SABATIER,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Synthèse par voie sèche d'un plagioclase potassique à partir du labrador. Formation, en présence de l'eau sous pression, de l'orthose et de l'anorthite en arrangement épitaxial à partir du labrador. Action de l'eau sur la mobilité des ions Si et Al dans les feldspaths.

1) Introduction.

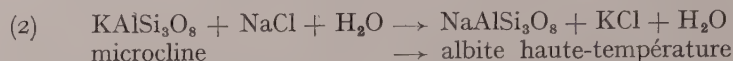
On sait, qu'à haute température, les ions sodium et potassium des feldspaths alcalins sont échangeables comme dans les zéolites (J. Wyart et G. Sabatier, 1956 a). Par exemple, l'albite basse-température réagit avec KCl fondu en donnant le microcline :



Avec une solution aqueuse de KCl, on observe aussi un échange dès 350°C des ions K et Na.

On pourrait penser que des réactions de ce type ne touchent pas à la « trame » AlSi_3O_8 du feldspath, ou du moins ne lui imposent que des déformations légères. S'il paraît bien en être ainsi lorsqu'on opère en l'absence d'eau (sels fondus) (J. Wyart et G. Sabatier, 1956 b) il en est autrement si la réaction se produit au contact d'une solution aqueuse.

Dans ce cas, en effet, partant d'un feldspath basse-température, on aboutit toujours, après échange de l'ion alcalin, à un feldspath haute-température ; on aura par exemple :



Puisque selon les données de la diffraction des rayons X (Bailey, S. W. et Taylor, W. H., 1955 ; Ferguson, R. B., Traill, R. J. et Taylor, W. H., 1958), les formes basse et haute-température se différencient par un arrangement plus ou moins ordonné des ions Si et Al, il faut admettre que dans la réaction (2) les ions alcalins ne sont pas seuls affectés, mais qu'il y a également mobilité, à l'intérieur du cristal, des ions Si et Al.

Les expériences que nous allons décrire apportent une preuve directe de la mobilité des ions Si et Al dans les cristaux de feldspath et démontrent le rôle essentiel de l'eau dans le phénomène.

2) Les faits expérimentaux.

Nos expériences ont porté sur des cristaux de plagioclase provenant du Labrador. L'analyse chimique leur attribue la composition $\text{K}_{0.02}\text{Na}_{0.39}\text{Ca}_{0.59}(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8$; il s'agit donc de labrador. La valeur 0°58 du paramètre $\Gamma = 2\theta_{131} + 2\theta_{220} - 4\theta_{1\bar{1}1}$ de J. V. Smith et P. Gay (1958) est en bon accord avec cette composition.

Une partie de cet échantillon a été broyée en grains de 20 microns environ et la poudre soumise aux expériences suivantes :

Expérience 1 : La poudre est placée dans un excès de KCl fondu à 900°C pendant les temps qui ont varié de 10 à 100 heures ; elle est ensuite analysée. Par ce traitement, une partie du sodium est remplacée par du potassium ; la proportion substituée croît avec le temps, mais on n'atteint jamais une substitution totale, même avec des durées de contact d'une centaine d'heures. Le feldspath le plus riche en potassium obtenu dans ces conditions avait la composition $\text{K}_{0.28}\text{Na}_{0.13}\text{Ca}_{0.59}(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8$. Son diffractogramme (fig. 1 b) réalisé avec le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre est très voisin de celui du labrador initial (fig. 1 a). On notera que ce plagioclase très riche en potassium demeure homogène puisqu'aucune raie de l'orthose ou du microcline n'apparaît dans le diffractogramme.

Expérience 2 : Une autre partie de la poudre (200 mg) est placée dans 15 cm³ d'une solution de KCl à 20 g/litre ; l'ensemble est chauffé 24 heures à 500°C sous une pression de 600 bars.

Dans ce cas, la totalité du sodium est remplacée par le potassium ; après réaction la

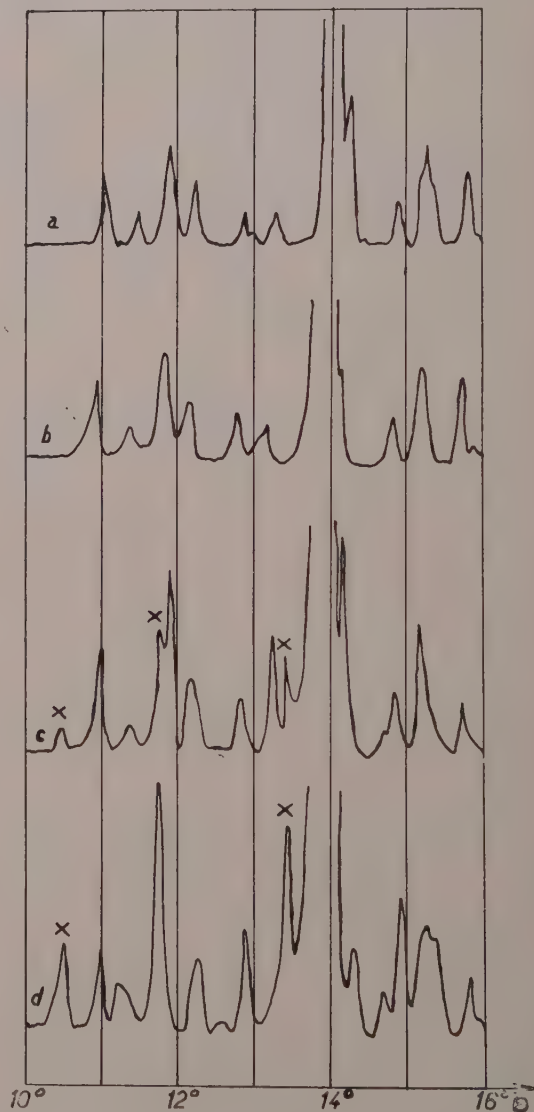


FIG. 1. — Diffractogramme entre 10° et 16° de l'angle θ de Bragg (rayonnement $\text{K}\alpha$ Cu) du labrador : a) naturel ; b) après traitement dans KCl fondu ; c) après traitement dans KCl fondu, puis dans l'eau à 500°C ; d) après traitement par une solution de KCl à 500°C.

poudre a la composition $K_{0.41}Ca_{0.59}(Al, Si)_4O_8$. De plus, on observe sur le diffractogramme de cet échantillon (fig. 1 d), à côté des raies d'un plagioclase, les raies caractéristiques de l'orthose; deux de ces raies sont complètement libres d'interférence avec celles du plagioclase et sont marquées par des croix; le reste du diagramme s'interprète bien par la superposition des raies de l'orthose à celles d'un plagioclase voisin de l'anorthite.

On peut donner deux interprétations de cette réaction :

a) Les très petits cristaux sur lesquels on a opéré se sont dissous dans la solution, puis ont recristallisé en individus distincts d'orthose et d'anorthite.

b) A l'intérieur de chaque grain cristallin, il y a ségrégation des ions Ca et K et migration des ions Si et Al de façon à réaliser dans les zones à potassium une « trame » de composition $AlSi_3O_8$ et dans celles à calcium une « trame » $Al_2Si_2O_8$.

Il est facile de montrer, grâce à l'expérience suivante, que c'est cette seconde interprétation qui est la bonne.

Expérience 3 : On remplace, dans l'expérience 2, la poudre par de petits cristaux de plagioclase de quelques dixièmes de millimètre que l'on obtient en broyant plus grossièrement le labrador initial. La plupart de ces cristaux sont limités par les clivages (001) et (010), et sont assez gros pour pouvoir être manipulés et fournir des diagrammes de cristal unique.

Dans ces conditions, on observe encore un remplacement complet des ions Na par les ions K; de plus, les cristaux ont conservé leur forme et il est facile de faire avec l'un d'eux un diagramme de cristal tournant autour de la

rangée [100] du cristal primitif du labrador. On obtient un diagramme bien orienté où apparaissent deux systèmes de strates; à l'un correspond une période de 8.20 kX selon l'axe de rotation, c'est la valeur du paramètre a de l'anorthite; à l'autre une période de 8.61 kX qui correspond au paramètre a de l'adulaire.

L'hypothèse de la mobilité simultanée des ions Ca, K, Si et Al se trouve donc confirmée; on voit de plus qu'au cours du phénomène les deux phases qui apparaissent s'orientent de façon à avoir en commun la rangée [100] du labrador primitif. Cette direction correspond, on le sait, aux chaînes de liaison que l'on peut distinguer dans la structure des feldspaths.

Il est remarquable que les ions Si et Al ne se mettent en mouvement qu'en présence d'eau; on a vu, en effet (expérience 1), qu'en l'absence d'eau (sel fondu), la réaction d'échange n'aboutit qu'à un « plagioclase potassique » homogène.

Le rôle déterminant de l'eau dans la migration des ions Si et Al apparaît d'une façon encore plus nette dans l'expérience suivante.

Expérience 4 : On part du feldspath de composition $K_{0.28}Na_{0.13}Ca_{0.59}(Al, Si)_4O_8$ obtenu dans l'expérience 1. On place ce feldspath dans l'eau pure à 500° C sous une pression de 600 bars pendant 24 heures. Sur le diffractogramme (fig. 1 c) du produit obtenu, on voit apparaître les raies de l'orthose (marquées d'une croix) qui n'existaient pas sur celui du produit initial (fig. 1 b).

Dans les expériences 2 et 3, où l'on opère en présence d'eau, l'apparition de l'orthose au sein du plagioclase, qui nécessite un déplacement des Si et des Al, se superpose à la réaction d'échange du sodium par le potassium. Dans l'expérience 4, où le cristal homogène de départ a déjà subi la réaction d'échange des ions alcalins, c'est l'eau seule qui met en mouvement les Si et les Al en même temps que les ions alcalins pour séparer les deux phases orthose et plagioclase.

S'il est ainsi facile de mettre en évidence le rôle de l'eau, il l'est beaucoup moins d'expliquer le mécanisme de son action. On voit mal comment les molécules d'eau pourraient provoquer les phénomènes que nous venons de décrire en restant à l'extérieur des cristaux; si elles y pénètrent, elles n'y laissent pas de trace ou du moins il n'a pas été possible jusqu'ici d'en détecter; la teneur en eau des produits obtenus au cours des expériences 2, 3 et 4 a notamment été mesurée; elle est inférieure à 0.1 %.

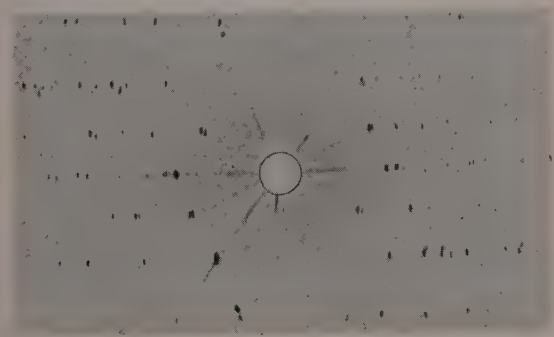


FIG. 2. — Diffractogramme de cristal tournant du labrador autour de [100] après traitement par une solution de KCl à 500° ($K\alpha$ Cu).

3) Conclusion.

Ces expériences montrent d'abord que l'on peut préparer au laboratoire des « plagioclases » dans lesquels une part importante du sodium est remplacée par du potassium.

Dès 500° C, mais seulement en présence d'eau, qui semble agir à la façon d'un catalyseur, ces « plagioclases potassiques » se séparent en deux phases, l'une riche en calcium et l'autre en potassium ; la composition chimique de la « trame » se modifie approchant de AlSi_3O_8 là où se concentre le potassium, et de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ là où se concentre le calcium. Le phénomène se produit sans destruction de l'édifice cristallin et, d'une façon tout à fait analogue à l'exsolution des phases sodiques et potassiques dans une perthite, mais il y a ici mobilité, non seulement des ions alcalins, mais également des ions Si et Al.

Les conditions de température et de pression où l'eau déclenche le déplacement des Si et des Al sont aussi celles qui favorisent la transformation des feldspaths de basse température en feldspath de haute température.

Il est donc tout naturel de penser, comme le suggèrent d'ailleurs les études entreprises par diffraction des rayons X, que ces deux formes se différencient essentiellement par l'arrangement des ions Si et Al.

Signalons enfin que l'on a observé dans certains gneiss pyrénéens (G. Guitard, 1955) la formation de microcline au dépens de cristaux de plagioclases. Dans cette transformation, les deux phases sont orientées cristallographiquement comme en témoigne le fait que les lamelles maclées se prolongent d'un cristal à l'autre. Les réactions décrites dans ce travail pourraient être l'un des mécanismes possibles de cette « microclinisation ».

BIBLIOGRAPHIE

- BAILEY, S. W. et TAYLOR, W. H. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 621.
 FERGUSON, R. B., TRAILL, R. J. et TAYLOR, W. H. (1958). — *Acta Cryst.*, 11, 331.
 GUITARD, G. (1955). — *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6^e série, 5, 441.
 SMITH, J. V. et GAY, P. (1958). — *Min. Mag.*, G.B., 31, 744.
 WYART, J. et SABATIER, G. (1956 a). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 444.
 WYART, J. et SABATIER, G. (1956 b). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 574.

Radioactivité du batholite d'Elbema (Hoggar)

Corrélations statistiques entre les rayonnements et la composition chimique des Granites

PAR R. COULOMB,

Service de Minéralogie du Commissariat à l'Énergie Atomique, Fontenay-aux-Roses.

Sommaire. — Nous étudions dans cette communication les répartitions de l'uranium, du potassium, de la radioactivité α et γ sur un massif granitique du Hoggar.

L'exploitation statistique des résultats montre l'existence d'une relation étroite entre les variations de radioactivité et les variations de teneur en uranium. Il n'y a par contre pas de corrélation nette entre la radioactivité et les teneurs en K_2O .

La prospection des grands espaces tels que le Sahara nécessite l'emploi de méthodes à grande rapidité, grande sensibilité et à bas prix de revient par kilomètre carré.

Depuis quelques années, la gammamétrie aéroportée est venue compléter l'arsenal du prospecteur d'uranium.

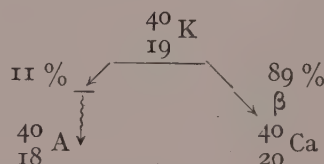
Cette méthode consiste à faire survoler le terrain à prospector, selon des profils réguliers, par un avion muni d'un enregistreur de rayonnement γ , afin de détecter des anomalies de radioactivité. Ceci n'a été rendu possible que par l'énorme sensibilité des compteurs à scintillations.

Malheureusement, la rapidité et la sensibilité entraînent en contrepartie un certain nombre de difficultés, en particulier celle de la définition de ce que l'on appelle le « mouvement propre » à partir duquel on définit l'anomalie radioactive.

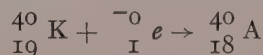
On sait en effet qu'en dehors des zones minéralisées proprement dites, il existe toujours une certaine radioactivité γ due :

- aux rayons cosmiques,
- aux traces d'uranium et de thorium (et de leurs descendants) présents dans les roches,
- au potassium 40.

Ce dernier dont l'abondance isotopique est de 0,0119 % a une période de $1,3 \cdot 10^9$ ans et se désintègre selon le processus suivant :



11 % de ${}^{40}\text{K}$ évolue par capture K et émission γ vers l'argon :



Si l'avion traverse, au cours de ses vols, plusieurs formations géologiques ayant des mouvements propres différents, l'interprétation risque de devenir difficile, d'autant qu'il n'est plus possible de contrôler au fur et à mesure la nature pétrographique de la roche par la prise d'échantillons.

Il est clair qu'afin d'exalter les vraies anomalies, on a intérêt à éliminer de la détection les rayonnements parasites (${}^{40}\text{K}$ et cosmique) et à discriminer entre les rayonnements du thorium et de l'uranium.

Ceci est réalisable par des artifices d'électronique mais au prix d'un accroissement considérable du poids et de la valeur de l'installation.

L'expérience montre qu'en terrains cristallins, on rencontre de fortes variations de radioactivité, variations que les géologues et prospecteurs attribuent couramment aux variations de teneur en potassium.

On peut se demander si cette opinion est valable et si les espoirs mis dans une coûteuse discrimination du potassium sont fondés.

C'est pour répondre à ces questions de la plus haute importance, à la fois sur le plan théorique et le plan économique, que des expériences ont été effectuées, à la demande du Groupement des Recherches Africaines du C. E. A., sur le batholite granitique d'Elbema.

Aperçu géographique et géologique.

Le batholite granitique d'Elbema a une forme elliptique (10 km/8) avec structure en anneau nette dans sa partie nord-ouest.

Le granite est désigné par les géologues sous le nom de type Taourit et la prospection aérienne met fréquemment en évidence sur ces types de formation une radioactivité croissante sur les bordures.

Prélèvements et analyses.

Les prélèvements ont été effectués le long de profils distants de 1 km servant de ligne de vol aux avions munis de scintillateurs. Ils ont été espacés de 1 km également, couvrant ainsi une maille sensiblement carrée.

On a dosé :

- K_2O par spectrométrie de flamme,
- U par fluorimétrie,
- le rayonnement α par scintillométrie au sulfure de zinc.

Analyse géographique.

La figure 1 donne les différentes répartitions :

- a) pétrographie,
- b) uranium,
- c) rayonnement ,
- d) potassium.

On voit déjà intuitivement qu'il existe une bonne concordance entre la nature pétrographique macroscopique, le rayonnement γ et l'uranium.

Cette concordance est nettement moins bonne pour le potassium et la radioactivité γ : un grand nombre de points ne coïncident pas.

Une étude pétrographique détaillée a été faite en lame mince par M^{lle} Le Mercier, pétrographe au Service de Minéralogie. Nous donnons en annexe les déterminations de quelques roches types. Les minéraux accessoires sont

particulièrement intéressants. On y trouve du zircon, de l'allanite et de l'apatite. Les zircons donnent en particulier des halos pléochroïques dans les micas.

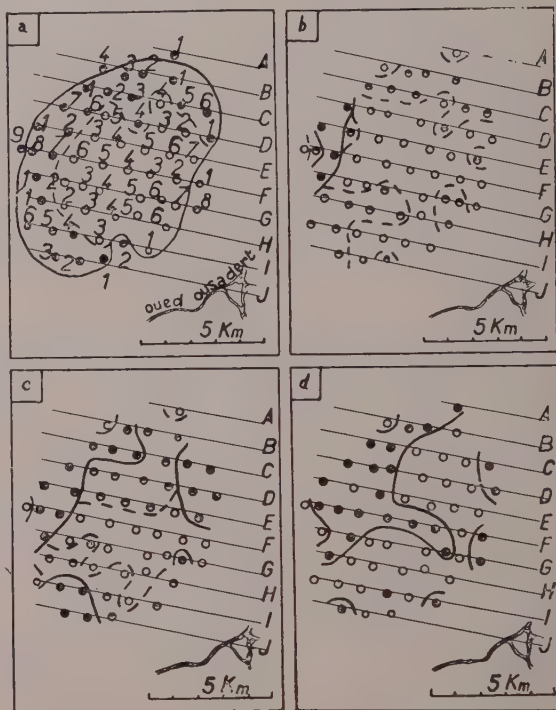


FIG. 1. — Répartitions géographiques.

- a) détermination pétrographique ; ● granite, ○ granite porphyroïde ;
 b) radioactivité γ sur le terrain ; ○ < 30 ch/s, ◐ 30 à 40 ch/s, ● > 40 ch/s ;
 c) teneur en uranium ; ○ < 4 p. p. m. ; ◐ 4 à 6 p. p. m. ; ● > 6 p. p. m. ;
 d) potassium ; ○ moins potassique ; ● plus potassique.

Analyse statistique des résultats en K_2O et U.

L'étude des répartitions en K_2O et U sur 60 échantillons nous montre que :

K_2O a une moyenne de 4,6 % (70 % des échantillons étant entre 3,8 et 5,2 %).

U a une moyenne de 8 ppm (70 % des échantillons étant entre 3 et 8 ppm).

Ces distributions sont relativement étalées. On peut les subdiviser en deux distributions plus homogènes :

Granite ordinaire :	K_2O = 4,7 %
	U = 9 ppm.
Granite porphyroïde :	K_2O = 4,5 %
	U = 6 ppm

On voit déjà que l'uranium varie beaucoup plus que le potassium. Ceci peut être précisé par l'étude des corrélations.

Corrélations.

La figure 2 donne le graphique de corrélation γ/U ;

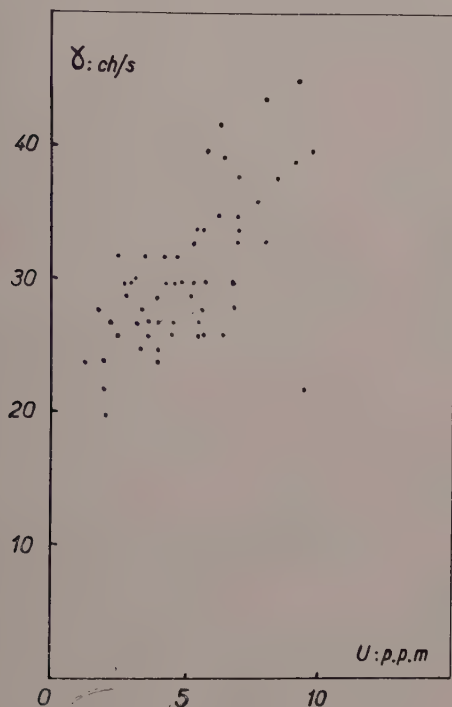


FIG. 2. — Corrélation $\gamma - U$.

La figure 3 donne le graphique de corrélation γ/K ;

La figure 4 donne le graphique de corrélation γ/α .

On voit que les ellipses de corrélation peuvent être tracées pour γ/U et γ/α . Par contre γ/K donne des points dans tout le plan compris entre les limites de fluctuation de K_2O . Les coefficients de corrélation sont :

$$\begin{aligned}\gamma/K_2O &= 0,2, \\ \gamma/U &= 0,6, \\ \gamma/\alpha &= 0,7.\end{aligned}$$

On sait que l'indice de corrélation varie de -1 à $+1$ et que la corrélation est d'autant meilleure que l'on se rapproche de -1 ou $+1$.

On voit donc que la corrélation γ/K_2O est

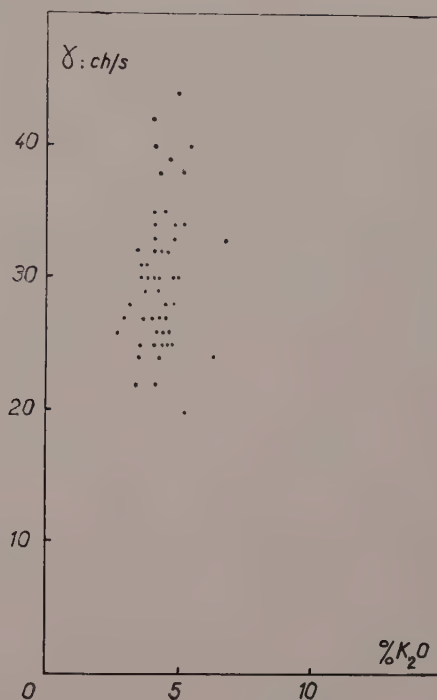


FIG. 3. — Corrélation $\gamma - K_2O$.

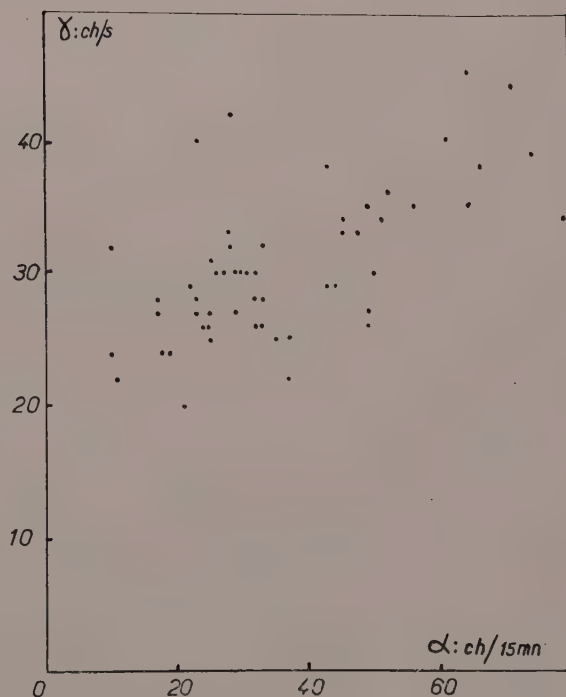


FIG. 4. — Corrélation $\gamma - \alpha$.

pratiquement nulle. Elle est au contraire bonne pour γ/U , et encore meilleure pour γ/α , ce qui est logique, car les α sont dus non seulement à l'uranium mais au thorium.

En *conclusion*, nous voyons qu'il ne faut pas surestimer les effets du potassium 40 en terrain granitique.

Par contre, on a trop souvent tendance à ignorer les fluctuations importantes des teneurs en uranium au sein même de roches très homogènes. Nous poursuivons d'ailleurs l'étude très systématique de ces lois de répartition géochimique et des résultats théoriques importants ont déjà été acquis.

On voit sur cet exemple d'Elbema que des recherches fondamentales sans souci d'utilisation pratique ont trouvé cependant une application économique imprévue.

ANNEXES

I. ROCHES A STRUCTURE PORPHYROÏDE.

F3 — G5 — D2 — F5 — H3 — H6 — E4 —
E5 — I3 — H2 — F2 — E7 — I4

Roches très altérées à structure porphyroïde.

Les phénoblastes sont des microclines perthitisés riches en inclusions de poussières ferrugineuses.

Le reste de la roche est constitué de :

- quartz,
- microcline,

— oligoclase acide parfois zoné, le centre étant plus basique ; parfois légèrement saussuritisé. Poussières ferrugineuses abondantes.

Quelques myrmékites.

La biotite bien brune, parfois chloritisée, contient des inclusions de zircons et parfois d'allanite, à auréoles pléochroïques.

Minéraux accessoires :

Apatite, zircon, épidote, allanite, parfois un peu de fluorine.

Un peu de minerais.

II. GRANITE.

Cr — C5 — S2 — B3 — E2 — J4 — C3 — D3 —
E1 — H6 — I4 — I5.

Roches très altérées à structure grenue, constituées de :

- quartz à extinction roulante,
- microcline à extinction roulante, riche en micropertite et en inclusions de poussières ferrugineuses,
- plagioclase zoné (extérieur albite) riche en inclusions de poussières ferrugineuses et souvent saussuritisé,
- myrmékite,
- biotite relativement abondante, parfois fraîche, parfois légèrement chloritisée, avec inclusions de zircon en cristaux assez gros à auréoles pléochroïques. L'allanite, également en assez gros cristaux, est aussi parfois en inclusions dans la biotite où elle donne des auréoles pléochroïques,
- quelques lamelles de muscovite.

Minéraux accessoires :

Un peu d'apatite, de zircon, de fluorine et d'allanite.

Un peu de minerais.

C4 — D5 — D1 — B2.

Se semblent intermédiaires entre granite et granite porphyroïde.

Structure grenue.

Le quartz est un peu plus abondant que dans les deux groupes précédents ; le microcline est plus développé que dans le granite.

Les plagioclases, parfois zonés, sont altérés en séricite, mais aussi parfois saussuritisés.

Quelques myrmékites.

Quelques restes de biotite associée à de la chlorite. Un peu de muscovite.

Minéraux accessoires :

Un peu de calcite, zircon, apatite, épidote, allanite, fluorine.

Un peu de minerais.

G8 — F9 — F1.

Roches à structure grenue, à grain fin.

Quartz à extinction roulante.

Microcline riche en micropertite relativement plus abondante que les autres éléments.

Plagioclase assez frais, zoné, un peu plus basique que dans les autres roches ; parfois saussuritisé.

Myrmékite assez fréquente.

Biotite bien brune, en petites lamelles contenant des restes d'inclusions de zircon à auréole pléochroïque.

Minéraux accessoires :

Apatite, zircon, un peu d'épidote.

III. ROCHES UN PEU DIFFÉRENTES.

A₁ — écrasée, structure cloisonnée, contenant moins de biotite et plus de feldspath potassique que les autres.

I₂ — riche en microcline peu de ferromagnésien (chlorite, un peu de muscovite), très différente des autres roches, constituée de quartz abondant, feldspaths potassiques pertitisés, un peu d'albite et de biotite décolorée ; dans le quartz, de nombreux gros amas de piedmontite et de vermiculite.

Minéraux accessoires : apatite, minerais.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1958). LXXXI, 231-8.

Compte rendu de l'excursion dans les Vosges

5 et 6 juin 1958

PAR J. JUNG,

Laboratoire de Pétrographie, Sorbonne, Paris.

LISTE DES PARTICIPANTS

Allemagne

TROEGER, W. Ehrenreich (Freiburg i/B.).

Belgique

MELON, Joseph (Liège).

MICHOT, Jean-Paul (Liège).

TOUSSAINT, Jean (Liège).

Italie

SCHIAVINATO, Giuseppe (Milan).

Japon

IYAMA (Tokio).

Suisse

NIGGLI, Ernst (Berne).

U.R.S.S.

BARSANOF (Moscou).

SAOUKOF (Moscou).

France

ALLAIS, Gérard (Paris).

ATGER, Michel (Paris).

BARBE, Marcel (Saint-Dié).

BOISSONNAS, Jean (Paris).

BOLFA, Joseph (Nancy).

BROUSSE, Robert (Paris).

CHAURIS, Louis (Paris).

CHERVET, Jean (Paris).

M^{me} CHERVET.

COULOMB, René (Paris).

CURIEN, Hubert (Paris).

DEMANDER, Michel (Soumans, Creuse).

M^{me} DEMANDER.

GAGNY, Claude (Paris).

GOLDSZTAUB, Stanislas (Strasbourg).

GUILLEMIN, Claude (Paris).

M^{lle} GUILLERMO, Simone (Paris).

M^{me} JÉRÉMINE, Élisabeth (Paris).

JUNG, Jean (Paris).

M^{me} JUNG.

M^{lle} LEMERCIER, Marcelle (Paris).

MASSAUX, Michel (Guéret).

MICHEL, Pierre (Strasbourg).

M^{lle} PETY, Marguerite (Paris).

RAVIER, Jean (Paris).

SAINFELD, Paul (Paris).

SAUCIER, Henri (Strasbourg).

von ELLER, Jean-Paul (Strasbourg).

WEIL, René (Strasbourg).

WEY, Raymond (Strasbourg).

Première journée : Belfort-Gérardmer.

Réunis à Belfort, le 5 juin au matin, les participants à l'excursion se dirigent tout d'abord vers le district minier de Giromagny. Sur le carreau des anciennes mines métalliques de Saint-Jean-d'Auxelles-Bas, M. JUNG donne un aperçu sur la géologie et la métallogénie des Vosges méridionales et il indique quel sera, dans ce cadre, le programme de l'excursion.

Commentant la carte géologique, il rappelle que l'on rencontre, dans ce vaste domaine, les terrains suivants :

1° Un socle de gneiss, probablement précambrien, que l'on touchera dans la région de Gérardmer et de Sainte-Marie-aux-Mines.

2° Venant au-dessus de ce socle, un épais complexe sédimentaire d'âge carbonifère inférieur, et plus précisément viséen, formé par des grauwackes, des schistes, des projections et des coulées volcaniques (faciès Culm). Ce complexe est fortement plissé.

3° Gneiss et grauwackes carbonifères sont traversés par d'importants massifs de granite et roches plutoniques associés pouvant être groupés en deux systèmes :

a) le granite des Ballons, dans les Vosges méridionales, passant à des monzonites et des diorites par assimilation de roches volcaniques basiques (Château-Lambert) ;

b) le granite des Crêtes, dans les Vosges centrales, passant, au contact de gneiss, à des faciès sombres à tendance syénitique (col de Grosse Pierre).

4° Tout cet ensemble est recouvert en discordance par les grès rouges tabulaires du permien (*Rotliegende*) et du trias (*Buntsandstein*).

Dans ces différentes unités, on rencontre des systèmes de minéralisation caractéristiques et apparemment indépendants.

1° Un premier groupe est celui du système filonien de *Sainte-Marie-aux-Mines*, caractérisé par la présence de minerais argentifères, cobaltifères et arséniés. Géologiquement, cette minéralisation ne peut être rattachée avec certitude à aucune des venues granitiques actuellement identifiées dans les Vosges.

2° Un deuxième groupe est lié nettement, par contre, au massif de granite des Ballons. Dans le corps granitique des Ballons lui-même, on trouve des filons de molybdénite (*Ballon d'Alsace*, *Château-Lambert*) ; et dans les terrains primaires encaissants, des filons du type BPG banal (*Giromagny*, *Plancher-les-Mines*, *Sewen*, etc...).

3° Le granite des Crêtes est relativement plus pauvre en manifestations métallogéniques. Les

plus typiques d'entre elles sont les filons d'hématite et les filons d'oxydes de manganèse, concentrés dans les faciès les plus acides de l'association. De tels filons existent notamment dans la région de *Gérardmer* (Forêt du Haut-Poirot).

4° Des minerais oxydés peuvent se rencontrer, accidentellement, en légères imprégnations ou en filonnets, dans les grès rouges permien. Dans un de ces petits gîtes à *Anozel*, près de Saint-Dié, des espèces intéressantes peuvent être récoltées.

Au cours de l'excursion, on étudiera successivement le granite du Ballon d'Alsace, puis le granite des Crêtes et leurs minéralisations typiques ; puis le petit gîte d'*Anozel*, dans les grès permien ; et enfin les gneiss et le système filonien de la région de Sainte-Marie-aux-Mines. Le site des différents points étudiés est repéré par des numéros sur la carte schématique ci-jointe.

Minéralisations de Saint-Jean-d'Auxelles-Bas près de Giromagny (Point 1).

M. SAINFELD conduit la Société sur les anciennes halles du gîte métallifère de Saint-Jean-d'Auxelles-Bas et fait connaître les principales caractéristiques de cet ensemble de filons, assez représentatif de la minéralisation de la périphérie du massif du granite du Ballon d'Alsace.

Selon M. SAINFELD, le district minier de Giromagny, exploité déjà très anciennement, comprend trois faisceaux filoniens principaux subméridiens (Plancher, Auxelles et Giromagny) encaissés dans les tufs et les roches volcaniques du complexe du Culm (Carbonifère inférieur) des Vosges méridionales. La minéralisation est plumbo-cuprifère avec une gangue quartzuse (B. P. G. C. à prédominance de galène). Dans le secteur de Giromagny, on a également signalé la pyromorphite et la zinkénite.

Les membres de la Société peuvent récolter de nombreux échantillons typiques de cette minéralisation.

Roches volcaniques du Carbonifère inférieur de Malvaux (Point 2).

Sous la direction de M. Gagny, la Société étudie le puissant ensemble de roches volcaniques du Carbonifère inférieur que recoupe

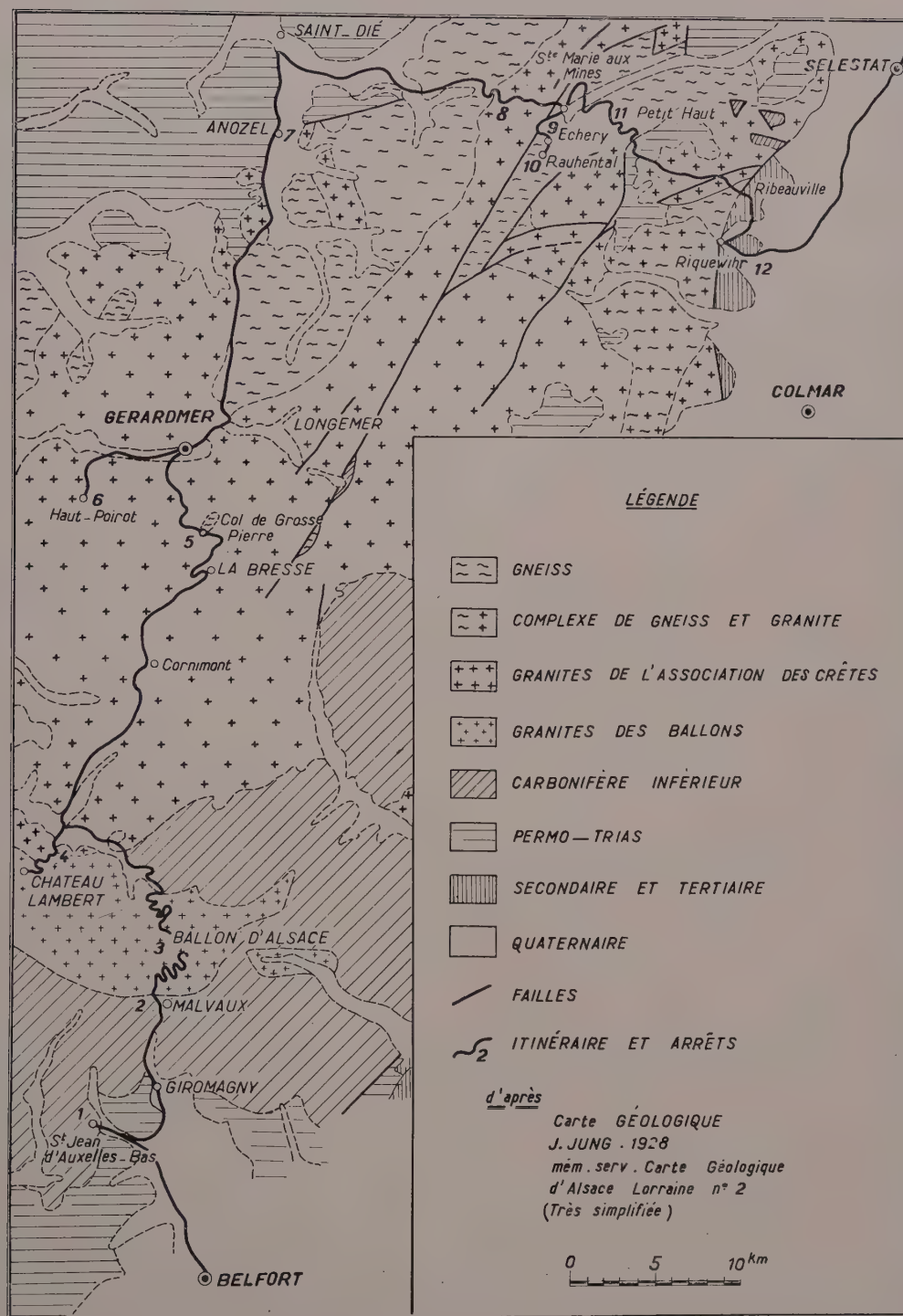


FIG. 1. — Itinéraire de l'excursion.

transversalement la route qui va de Giromagny au Ballon d'Alsace.

A la grande carrière du Puy-Gy, on a affaire à des tufs et à des projections, dont la nature varie rapidement d'un point à un autre de la carrière. La roche dominante, de teinte claire, est une dacite passant à la microdiorite quartzique. Certains blocs enclavés sont constitués par des faciès d'apparence grenue. M. SAINFELD fait remarquer que dans les fentes de la roche, on rencontre des petits amas de cristaux de prehnite.

Continuant la coupe, on traverse ensuite, entre Malvaux et la Maison forestière, un système de roches volcaniques basiques, de teinte vert sombre. On peut y distinguer une superposition de brèches et de coulées à structure alphanitique ou porphyrique. A certains niveaux, ces laves sont parsemées de vacuoles, remplies de calcite et de chlorite secondaires. Ces roches ont un faciès paléovolcanique très accusé. Elles sont fortement séricitisées, chloritisées et épidotisées. On peut distinguer cependant que le feldspath des phénocristaux est du labrador.

Une discussion à laquelle prennent part MM. GAGNY, JUNG, NIGGLI et TROEGER, s'engage sur le point de savoir comment de telles roches doivent être dénommées. Leur état de dégradation ne permettant pas de leur assigner une place précise dans la classification, il conviendrait de leur conserver leur vieux nom de *mélaphyre*. Tous les pétrographes présents sont d'accord sur ce point.

Le granite des Ballons et sa minéralisation en molybdénite (Points 3 et 4).

D'excellents affleurements du granite porphyroïde à feldspaths potassiques roses, dit « granite du Ballon d'Alsace », sont visibles dans la carrière du Saut de la Truite, près de la route de Giromagny au Ballon. Les membres de la Société se retrouvent dans cette carrière, après une escalade brève, mais assez rude.

M. GAGNY indique qu'il s'agit d'un granite calco-alcalin, à hornblende verte commune, riche en sphène. M. SAINFELD ajoute des précisions en ce qui concerne l'occurrence de la molybdénite, dans le granite de cette même carrière : sur le front de taille, d'une parfaite fraîcheur, on peut voir plusieurs filonnets centimétriques, à tendance pegmatoïdique, renfermant en abondance de la molybdénite et, en moindres proportions, de la chalcoppyrite et de la scheelite. Ces filonnets, orientés NO-SE, sont recoupés par deux systèmes de failles obliques.

A quelques centaines de mètres plus au nord (les Éillets), quelques recherches en galeries ont été

faites pendant la guerre sur des indices analogues. Ces vieux travaux et les haldes correspondantes sont encore bien visibles en bordure de la route.

Les membres de la Société gagnent ensuite le sommet du Ballon d'Alsace (altitude 1 248 m), d'où l'on jouit d'une vue étendue sur les Vosges méridionales et sur les régions avoisinantes. M. CURIEN explique ce paysage aux membres de la Société, groupés autour de la table d'orientation. Le déjeuner est ensuite servi à l'hôtel du sommet du Ballon.

Le début de l'après-midi est consacré à la visite des anciennes mines de cuivre et de molybdénite de Château-Lambert (Point 4). Les membres de la Société entendent, tout d'abord, les explications de M. SAINFELD, représentant le B. R. G. G. M. Le cuivre a surtout été exploité, à Château-Lambert, au XVII^e et au XVIII^e siècles puis, pendant la dernière guerre, les vieilles haldes ont été reprises pour la molybdénite. On a affaire ici à un filon pegmatitique à Cu-Mo, NO-SE, 60° SO, de 1 m de puissance moyenne. Ce filon est encaissé dans une roche passant de la diorite à la monzonite et qui n'est elle-même qu'un faciès de variation locale du granite du Ballon d'Alsace. Il a été exploré sur près de 200 m de hauteur et 300 m d'allongement, entre deux failles obliques au-delà desquelles il n'a pas été reconnu.

M. CHERVET donne des explications complémentaires relatives à la découverte, en 1950, par le C. E. A., d'un faciès de minéralisation particulier, rougeâtre, à grain très fin, contenant de petits cristaux d'uraninite et de brannérite. M. CHERVET donne lecture d'une note de M. GEFFROY, ayant trait à cette intéressante minéralisation.

La Société échantillonne ensuite sur les immenses haldes de la Tête du Midi, où l'on peut récolter de la chalcoppyrite et de la molybdénite et, plus accessoirement de la bornite, de la galène, de la blende et quelques produits d'oxydation (ferrimolybdite et sulfates de cuivre). De nombreux et beaux échantillons sont rapportés.

Le granite noir du Col de Grosse Pierre (Point 5).

Entre Cornimont et le Col de Grosse Pierre, on traverse un vaste domaine granitique relevant entièrement de l'association dite des Vosges Centrales, ou encore du Granite des Crêtes. Cette association comprend de nombreuses sortes de granite, allant de faciès clairs à deux micas, jusqu'au « granite bleu », relativement sombre, et finalement à des granites franchement noirs à tendance syénitique.

Ces faciès noirs se développent au contact des gneiss encaissants. Au Col de Grosse Pierre, M. GAGNY rappelle les anciens travaux de M^{me} JÉRÉMINÉ, de FRIEDLAENDER, C. et NIGGLI, P. sur ces granites et expose longuement le problème pétrogénétique posé par leurs relations. La matière de son exposé fera l'objet d'une note qui paraîtra dans un prochain Bulletin.

Les membres de la Société visitent ensuite, sous la direction de M. GAGNY, les carrières de « granite bleu » du col de Grosse Pierre, puis les affleurements montrant le passage progressif de ce granite bleu au « granite noir », et finalement au gneiss.

On se dirige ensuite vers Gérardmer, que l'on atteint au début de la soirée. Dîner à Gérardmer.

Deuxième journée : Gérardmer-Sainte-Marie-Strasbourg.

Filons de manganèse du Haut-Poirot, près de Gérardmer (Point 6).

Quittant Gérardmer de bonne heure, la Société se dirige vers les filons de manganèse de la forêt du Haut-Poirot, d'abord en car, puis, en raison du mauvais état des chemins, en utilisant une voiture plus légère, puis finalement à pied. A vol d'oiseau, la distance séparant Gérardmer de ces filons n'est que de quelques kilomètres.

La visite de ce petit district minéralisé est faite sous la direction de M. R. WEIL, qui donne les

explications suivantes. Il s'agit d'une petite zone filonienne, NO-SE, encaissée dans un granite clair appartenant à l'association du Granite des Crêtes, les cassures minéralisées débouchant d'une part dans la forêt du Haut-Poirot et d'autre part dans le vallon de la Goutte du Roulier.

Le gisement dit « Roulier », sur le versant nord, comporte quatre filonnets subparallèles, à oligiste et manganèse (psilomélane et braunite). Ces filonnets ont été recoupés par diverses tranchées.

Le filon de Lyris, sur le versant méridional, est plus intéressant. Il a été exploré sur une centaine de mètres, en direction, par tranchées et galeries. Sa puissance est de 50 cm, dont 10 cm de belle

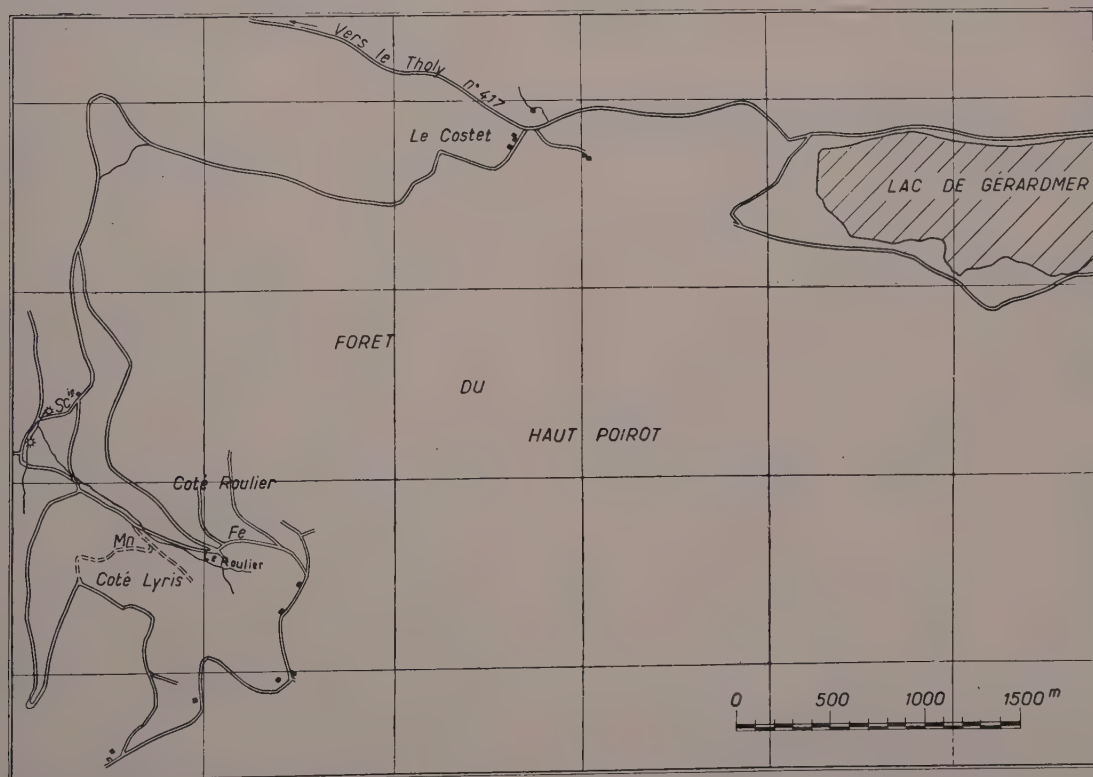


FIG. 2. — Carte de situation de la mine de manganèse, région de Gérardmer, Forêt du Haut-Poirot.

manganite cristallisée (avec braunite) dans une gangue barytique. Ce filon a été reconnu sur 600 m de longueur par prospection électrique (Institut de Physique du Globe de Strasbourg), mais il semble s'appauvrir rapidement en profondeur.

La prospection par ultraviolet a permis à M. SAINFELD de découvrir en outre récemment, dans le filon de Lyris, la scheelite et l'autunite.

De nombreux et beaux échantillons de minerais de manganèse sont récoltés sur les haldes, tandis qu'un certain nombre de participants visitent la galerie, éclairée d'abord avec une lampe de mine ordinaire, puis à l'aide d'une lampe à U. V.

M. SAINFELD s'adjoint à M. WEIL pour fournir toutes les indications complémentaires, demandées par les spécialistes de la métallogénie et collectionneurs de minéraux.

Minéralisation cupro-plombifère dans les grès permians d'Anozel (Point 7).

Faute de temps, la Société ne peut s'arrêter au gîte d'Anozel, M. GUILLEMIN fournit cependant sur ce gîte les renseignements suivants :

Les grès permo-triasiques de la bordure des Vosges cristallines sont bien représentés aux environs de Saint-Dié. C'est à quelques kilomètres au sud de cette localité que se trouve le petit gisement cupro-plombifère exploré au XVI^e siècle ; étudié par CARRIÈRE lors d'une tentative de reprise de l'exploitation en 1848, et redécouvert, récemment, par une piste forestière ayant recoupé la vieille halde.

L'étude géochimique entreprise dernièrement a permis de préciser qu'il s'agit non d'un gîte stratiforme dans la partie moyenne des assises permienes, comme pouvait le laisser supposer l'examen des échantillons, mais d'un filon subméridien avec imprégnation des grès et arkoses aux épontes. La halde a fourni une belle série de minerais d'oxydation :

cérusite	duftite α et β	conichalcite
malachite	bayldonite	chrysocolle
azurite	érinite	
mimétite	mottramite	

Des échantillons des minéraux d'Anozel, dont certains très beaux, ont été présentés par M. GUILLEMIN le lendemain, lors de la réunion de la Société qui s'est tenue à Strasbourg.

Dépassant Anozel, la Société se rend directement au col de Sainte-Marie (Point 8), où elle s'arrête pour le déjeuner. Il est rappelé que c'est tout près du col de Sainte-Marie, aux rochers du château de Faîte, que le type du « Granite des Crêtes » a été défini par Groth en 1877.

Filons métallifères du Rauhental, près de Sainte-Marie-aux-Mines (Point 9.)

La Société visite ensuite l'emplacement des anciennes mines métalliques du Rauhental (ou vallée du Faunoux), près de Sainte-Marie-aux-Mines. M. JUNG fait un bref exposé sur la si-

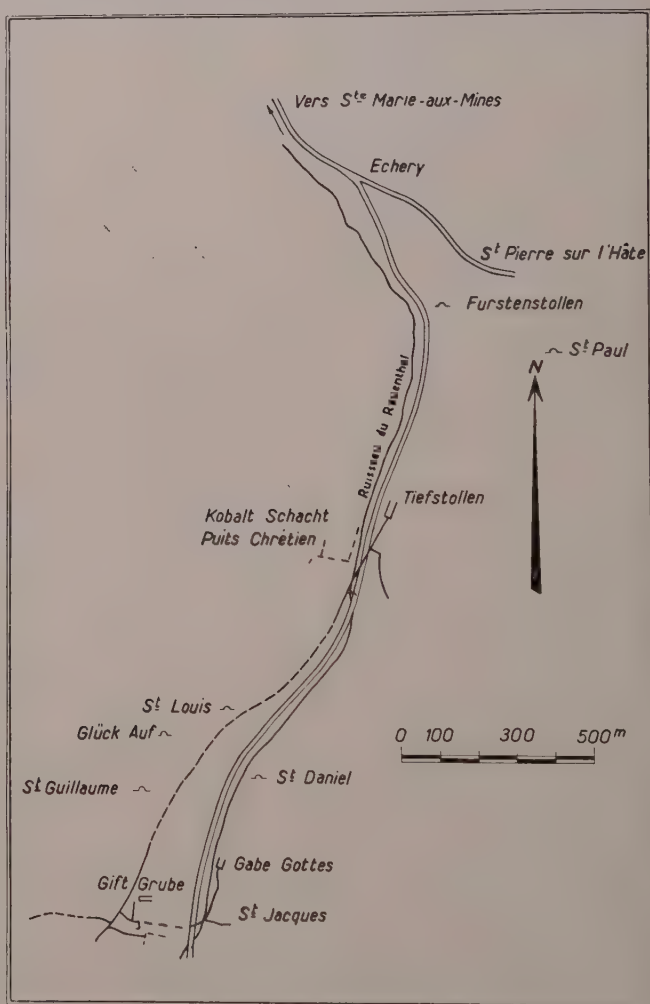


FIG. 3.
Plan de situation des mines de Sainte-Marie-aux-Mines, Rauhental.

tuation géologique de ce district minéralisé. Les filons recoupent des gneiss, généralement peu micacés, riches en grenat, passant à des leptynites grenatifères. Il est très probable que ces gneiss sont d'âge précambrien. Ils sont séparés par des failles, d'une part, du granite des Crêtes ; et d'autre part du granite du Brézouard, ces deux massifs étant d'âge hercynien. Puis M. WEIL apporte les précisions suivantes, relatives à l'histoire et aux caractères minéralogiques et métallogéniques des anciennes mines de Sainte-Marie.

Ce district minier, très anciennement exploré, surtout pour l'argent, comprend deux systèmes filoniens principaux, encaissés dans les gneiss inférieurs de Sainte-Marie ; le premier, au NE, essentiellement plombéux, avec des directions allant de E-O à NE-SO (Sainte-Croix, Fertrupt, Surlatte), le second, au SO, essentiellement cuprifère, avec des directions variant de NO-SE à E-O (Petite Lièpvre, Rauhental).

C'est dans cette dernière vallée, à quelques kilomètres au SO de Sainte-Marie, que se trouve la mine de Gabe-Gottes, connue pour ses minéraux arsenifères et argentifères, associés au cuivre gris.

Le gisement comporte plusieurs filons subparallèles, E-O, affectés par diverses failles submériidiennes : les caisses de l'ordre du mètre comportent une gangue de calcite et quartz (avec ankérite) contenant des boules et des filets irrégulièrement disposés de minerais divers, chalcoppyrite, cuivre gris, arsenic natif avec lollingite ; on peut trouver accessoirement, proustite, argent natif, rammelsbergite, langite, réalgar et quelques produits d'oxydation, en particulier, la pharmacolite et la tyrolite.

Des renseignements complémentaires sont apportés par MM. GUILLEMIN et SAINFELD.

La visite des vieux travaux est aujourd'hui trop difficile pour qu'elle puisse être effectuée, en groupe. Mais M. SAINFELD met à la disposition des membres de la Société, de splendides échantillons qu'il a personnellement remontés du fond. De bien vifs remerciements lui sont adressés, au nom de tous, par le Président.

M. CHERVET fait connaître les travaux de recherche minière effectués par le C. E. A. dans la région de Sainte-Marie. Il indique notamment que la minéralisation du Rauhental est très proche de celle de Joachimstal, en Bohême, ce qui permet d'émettre l'hypothèse que la pechblende pourrait être rencontrée également, peut être, dans les filons de Sainte-Marie à condition de poursuivre les recherches jusqu'à d'assez grandes profondeurs.

Calcaires cristallins du Rauhental (Point 10) *Amphibolites du Petit Haut (Point 11).*

Les gneiss de Sainte-Marie contiennent d'assez nombreuses lentilles interstratifiées de calcaire cristallin. M. von ELLER montre à la Société l'une de ces lentilles, située non loin des halles du Rauhental (Point 10). L'exploitation du calcaire, en carrière, a créé d'excellentes conditions d'observation. Le contact avec les gneiss encaissants est notamment bien dégagé. M. von ELLER fait observer que l'on peut relever la coupe suivante :

— Formation encaissante : gneiss à grenat.

— Zone de transition : minces lits calcaires, alternant avec des lits de gneiss à diopside ou à hornblende et avec des lits d'amphibolite.

— Dans le calcaire : grains dispersés de mica phlogopite, de forstérite (généralement serpentinisée) et diopside.

Le calcaire contient des filonnets et de petites lentilles de microcline. Ce dernier minéral est partiellement pseudomorphosé par de la chlorite (variété pseudophite).

M. SAINFELD ajoute à cette description différentes précisions minéralogiques. Notamment il n'a jamais pu rencontrer dans les calcaires de forstérite non serpentinisée.

J. JUNG rappelle que l'on trouve des filonnets et des nodules feldspathiques analogues dans le calcaire voisin de Saint-Philippe. C'est à Saint-Philippe que l'on a décrit, depuis longtemps, pour la première fois, le curieux phénomène de la transformation du feldspath en pseudophite. Mais on admettait que cette transformation se fait aux dépens de l'oligoclase et non du microcline. Il serait intéressant de reprendre l'étude des nodules de Saint-Philippe. Telle est également l'opinion de M. WEIL.

La Société visite ensuite la carrière du Petit-Haut (Point 11), près de Fertrupt sur la route de Sainte-Marie à Ribeauvillé. On a affaire ici à des amphibolites, dont M. von ELLER signale les particularités.

Ces amphibolites ont une texture qui n'est que grossièrement stratifiée. Par endroits leurs bancs sont assez violemment contournés. La teneur en feldspath varie fortement d'un point à un autre. Elles renferment de nombreux filonnets de pegmatite, les uns concordants avec la stratification, les autres discordants. Ces roches contiennent de jolis cristaux de sphène et beaucoup plus rarement des mouches de molybdénite.

M. von ELLER pose le problème de la matière première de ces amphibolites. Il indique quelles

sont les raisons qui, d'après lui, militent en faveur d'une origine sédimentaire. M. BROUSSE se déclare frappé par la ressemblance qui existe entre ces amphibolites et les diorites quartziques interstratifiées dans les micaschistes du Limousin. Il lui semble que l'on a affaire, en ce cas, à un terme de passage entre les roches typiquement métamorphiques et les roches métasomatiques à faciès de diorite.

Séance de clôture à Riquewihr (Point 12).

La partie scientifique de l'excursion est alors terminée. Les membres de la Société se rendent à Riquewihr, pittoresque petite ville, centre

du vignoble alsacien. Ils y sont conviés à déguster les meilleurs vins du pays.

M. JUNG remercie la maison DOPFF pour son aimable accueil. Il exprime aussi sa gratitude envers tous les membres de la Société qui, par leur concours actif ou par leur présence, ont contribué au succès de ce voyage minéralogique et pétrographique dans les Vosges. Il forme le vœu de voir l'organisation de tels voyages devenir une tradition et enregistre avec joie les invitations qu'ont bien voulu lui faire déjà plusieurs confrères étrangers.

On visite ensuite la ville par petits groupes et l'on ne quitte Riquewihr qu'à la nuit, pour se diriger vers Strasbourg.

CARTES A CONSULTER

Carte géologique des Vosges hercyniennes. 1/200 000.

J. Jung, Service de la Carte géologique d'Alsace et de Lorraine, 1928.

Carte topographique. 1/50 000. Institut géographique national. Feuilles de Belfort, Giro-

magny, Remiremont, Munster, Gérardmer, Bruyère, Saint-Dié, Sélestat.

Carte Michelin. 1/200 000. Feuille n° 87, Wissembourg-Belfort.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1958). LXXXI, 238-40.

Revue des espèces minérales nouvelles

PAR C. GUILLEMIN et F. PERMINGEAT,

B. R. G. G. M., Paris.

ABRÉVIATIONS UTILISÉES :

Chim. — Propriétés chimiques.

Crist. — Propriétés cristallographiques.

Disc. — Discussion.

Gis. — Gisements.

Étym. — Étymologie.

Obs. — Observations.

Opt. — Propriétés optiques.

Phys. — Propriétés physiques.

ALPHA-KURNAKITE

BETA-KURNAKITE

E. Y. RODE. — « Thermographie » des composés oxygénés du manganèse. — *Travaux premier Congrès de « Thermographie »* (Kazan, 1953). *Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1955, 219-38. (Résumé dans *Miner. Abstr.*, 1957 13, 302).



Forme alpha : quadratique, maille centrée, $a = 8,85$, $c = 9,95$ Å.

Forme bêta : cubique $a = 9,41$ Å.

Sont souvent confondues avec la braunite et la bixbyite.

CADMOSELITE

E. Z. BOURIANOVA, I. A. KOVALEV et A. I. KOMKOV. — La cadmoselite, un nouveau minéral. — *Zapiski Vses Miner. Obj.*, 1957, 86, 626-8.

Crist. — Hexagonal. Structure du type wurtzite. $a = 4,262 \pm 0,003$, $c = 6,955 \pm 0,005$ kX. Principales raies du spectre de poudre (presque

identique à celui de CdSe synthétique) : 2,13 (10), 1,816 (8), 3,67 (7), 1,96 (7), 1,196 (7), 1,020 (7).

Phys. — Grains et parfois cristaux pyramidaux (0,1 mm) semblables à ceux de wurtzite. Clivage parfait prismatique (?). Très fragile.

Opt. — Noir. Éclat de poix à adamantin. Poussière noire. A peu près opaque (rouge foncé par transparence).

Chim. — Soluble dans NO_3H lentement à froid, rapidement à chaud. Les essais microchimiques et spectrographiques montrent qu'il s'agit d'un sélénure de cadmium contenant un peu de S à la place de Se (15 % CdS environ d'après la valeur des paramètres) mais pas de zinc.

Gis. — Associée à la ferroselite, la clauthalite, le sélénium natif, la blende cadmière, la pyrite, etc... dans le ciment d'un grès. La localité n'est pas donnée.

Étym. — D'après la composition.

(Résumé sur traduction de W. SAKOWITSCH.)

NIOBOLOPARITE

I. P. TIKHONENKOV et M. E. KAZAKOVA. — La nioboloparite, nouveau minéral du groupe de la perovskite. — *Zapiski Vses. Miner. Ob.*, 1957, 86, 641-4.

$(\text{Na}_{0,59}, \text{Ce}_{0,27}, \text{Ca}_{0,07}) (\text{Ti}_{0,67}, \text{Nb}_{0,33}) (\text{O}_{2,87}) (\text{OH})_{0,13}$.

Crist. — Cubique (?) $a = 3,905 \pm 0,005 \text{ \AA}$, groupe de la perovskite. Principales raies du spectre de poudre : 2,756 (10) ; 1,951 (6) ; 1,592 (6) ; 1,378 (4) ; 1,231 (3) kX . Cristaux de 1,5 mm en cubo-octaèdres avec nette prédominance de l'octaèdre. Rares macles (111).

Phys. — La partie centrale des cristaux est poreuse. Pas de clivage. Cassure conchoïdale. Dureté 5,5 — 6. $d = 4,657$.

Opt. — Noir. En lame mince, brun-rouge, isotrope. $n \sim 2,35$. Poussière brun-rouge.

Chim. — Insoluble dans les acides. Analyse par M. E. KAZAKOVA :

TiO_2	32,01
$\Sigma(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$	26,26
$\Sigma\text{Ce}_2\text{O}_3$	25,55
ThO_2	1,16
FeO	0,94
CaO	1,32
MgO	0,18
Na_2O	10,53
K_2O	0,80
H_2O	0,85
Total.....	99,60

D'où la formule donnée qui est du type ABX_3 . Le déficit en cations A est compensé par des ions (OH), ce qui est confirmé par l'analyse thermique. Le groupe CaTi est remplacé par NaNb et la nioboloparite est voisine du terme extrême de la série. Une teneur plus forte en Nb conduirait à une structure du type pyrochlore.

Gis. — Pegmatite de syénite néphélinique du mont Koukisivoumtchorr (région de Khibine). Ne se trouve que dans les parties où les minéraux primitifs (microcline, néphéline, arfvedsonite, aegyrine) de la pegmatite ont été remplacés par la natrolite et l'hackmanite. Se serait formée à partir des éléments de la rinkolite primitive. Associée à : aegyrine, pyrochlore, mourmanite, schizolite, lamprophylite, galène, blende et ramsayite.

Étym. — Par allusion à la composition et les relations avec la loparite.

(Résumé sur traduction de W. SAKOWITSCH.)

REVOREDITE

G. C. AMSTUTZ, P. RAMDOHR et F. DE LAS CASES. — A new low temperature mineral of hydrothermal origin from Cerro de Pasco. — *Bol. Soc. Geol. Peru*, Lima, 1957, 32, 25-33.

Sulfo-arséniure de Pb (et Tl)

Crist. — Amorphe.

Phys. — Massif à cassure conchoïdale, couleur argentée, croûtes réniformes, en stalactites, ou pulvérulent (globules de 4 microns et moins), rouge carmin à orangé. Poussière rouge brunâtre.

Opt. — Presque opaque. Translucide en jaune ou rougeâtre, en très minces écailles. Pas d'anisotropie nette. Isotrope en section polie. Pouvait réflecteur voisin de celui de la galène.

Chim. — Analyses Labor. de la Cero de Pasco Corporation :

Pb.....	8,7	2,7
As.....	52,1	51,9
S.....	34,9	34,7
Ti.....	0,5	1

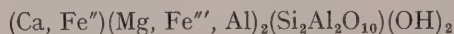
La composition variable est en relation avec l'état amorphe.

Gis. — En remplissages de fissures et enduits dans des géodes des zones minéralisées en plomb et zinc, avec concentrations pyriteuses. Se trouve en abondance à Cerro de Pasco.

Étym. — Dédiée à J. F. A. REVOREDO, minéralogiste péruvien.

SANS NOM

A. I. GUINZBOURG. — Sur un nouveau minéral du groupe des micas durs. — *Travaux Mus. Minér. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1955, 7, 70-5 (résumé dans *Miner. Abst.*, 1957, 13, 209-10).



Crist. — Les spectres ne laissent pas à penser que le minéral appartient au groupe des chlorites. Il se rattacherait au groupe des « micas durs ».

Phys. — Dureté 2-3. $d = 2,60 - 2,62$.

Opt. — Bleu foncé à bleu clair et gris par altération. Agrégats écailleux faiblement pléochroïques $n_p = 1,645$, $n_g = 1,649$, $2 V \approx 20^\circ$.

Chim. — Insoluble dans les acides. Au tube fermé donne de l'eau et brunit. Infusible. Analyses : 1) variété bleue ;
2) bleu clair ;
3) grise, altérée.

	I	2	3
SiO ₂	30,91	32,67	31,20
Al ₂ O ₃	35,62	32,03	29,61
Fe ₂ O ₃	17,37	16,62	14,36
MgO.....	2,47	3,65	3,06
CaO.....	6,97	10,47	5,64
H ₂ O.....	6,97	4,64	16,34
	100,31	100,08	100,21

Gis. — En croûtes sur des feldspaths et du quartz dans des cavités miarolitiques de pegmatites de l'Oural.

Nouvelles données

MOISSANITE

A. P. BOBRIEVITCH, V. A. KALIOUJNI et G. I. SMIRNOV. — Moissanite dans des kimberlites du plateau de la Sibérie orientale. —

C. R. Acad. Sci. U. R. S. S., 1957, 115, 1 189-92.

La moissanite a été trouvée dans les kimberlites de Mier et Zarnitza et dans les alluvions du voisinage.

COURTES NOTES

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 241-2.

Détermination de l'orientation des cristaux cubiques par la trace des plans $\{111\}$ sur la surface

PAR F. SEBILLEAU (1),
O. N. E. R. A., Chatillon-sous-Bagneux, France.

L'observation au microscope des traces de plans cristallographiques d'indices connus sur la surface polie d'un cristal cubique permet en principe de déterminer l'orientation de cette surface par rapport aux axes du réseau. Le problème est facilement soluble à l'aide d'une projection stéréographique lorsque les plans en question sont des plans $\{100\}$ par exemple ; mais dans le cas de plans $\{111\}$ la recherche du pôle de la surface est moins facile.

Ayant un grand nombre d'orientations à déterminer de cette manière sur des cristaux de cobalt, nous avons trouvé avantageux d'établir un réseau de courbes permettant d'obtenir une solution rapide du problème. Nous décrivons brièvement leur tracé et leur utilisation.

Soient D , D_1 , D_2 , les traces de trois plans $\{111\}$ P , P_1 , P_2 sur la surface polie d'un cristal cubique. Nous appelons α_1 et α_2 les angles aigus (D , D_1) et (D , D_2). Le réseau cubique est représenté en projection stéréographique (fig. 1) par les quatre pôles $\{111\}$ P , P_1 , P_2 , P_3 , le pôle P étant situé au centre de la projection.

Soit O le pôle de la surface. On sait que les plans perpendiculaires aux traces D et D_1 contiennent les directions $\langle 111 \rangle$ normales à P et P_1 et la normale à la surface ; de plus, leur angle dièdre est α_1 .

En projection stéréographique, le grand cercle passant par O et P_1 coupe donc la droite OP en O sous l'angle α_1 . De même, le grand cercle passant par O et P_2 coupe OP sous l'angle α_2 .

Le point O est ainsi défini comme intersection de deux courbes $C_1(\alpha_1)$ et $C_2(\alpha_2)$ lieux géométriques des points tels que les grands cercles passant par O et P_1 ; O et P_2 coupent OP sous des angles respectivement égaux à α_1 et α_2 .

On établit facilement les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\cos \alpha_1 &= \sin \beta \cdot \cos \varphi \\ \operatorname{tg} \varphi &= \operatorname{tg} \varphi^0 \cdot \cos \alpha\end{aligned}$$

qui permettent de calculer l'angle β en fonction de α_1 sur un grand cercle donné passant par P_1 (fig. 1) (φ^0 est l'angle représenté par la distance PP_1 sur la projection stéréographique soit $70^\circ 32'$).

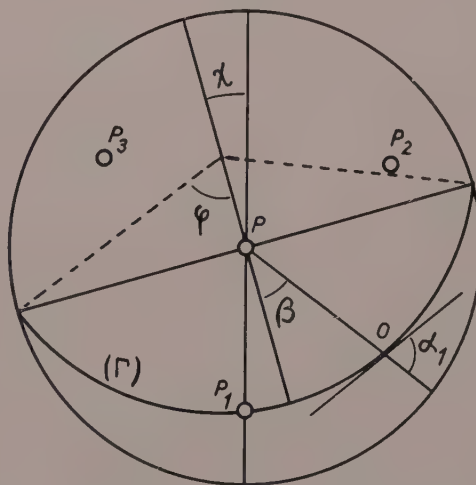


FIG. 1. — Projection stéréographique. OP et (Γ) représentent les plans perpendiculaires aux traces D et D_1 .

Le réseau des courbes $C_1(\alpha_1)$ a été tracé en déterminant par le calcul les points correspondant à des valeurs de α_1 espacées de 2° , sur des grands cercles Γ définis par des angles φ variant de 10 en 10° ; il est reproduit figure 2.

Les deux pôles P_1 et P_2 jouant le même rôle, le

(1) Maintenant au Commissariat à l'Énergie Atomique, C. E. N. de Fontenay-aux-Roses, France.

deuxième réseau de courbes C_2 (α_2) se déduit du premier par une rotation de la figure de 120° autour du point P.

La détermination du pôle de la surface s'effectue

trace la courbe C correspondant à α_2 . L'intersection des deux courbes fournit la solution du problème. Dans le cas général cette solution est multiple et comporte douze points équivalents. Ces points se

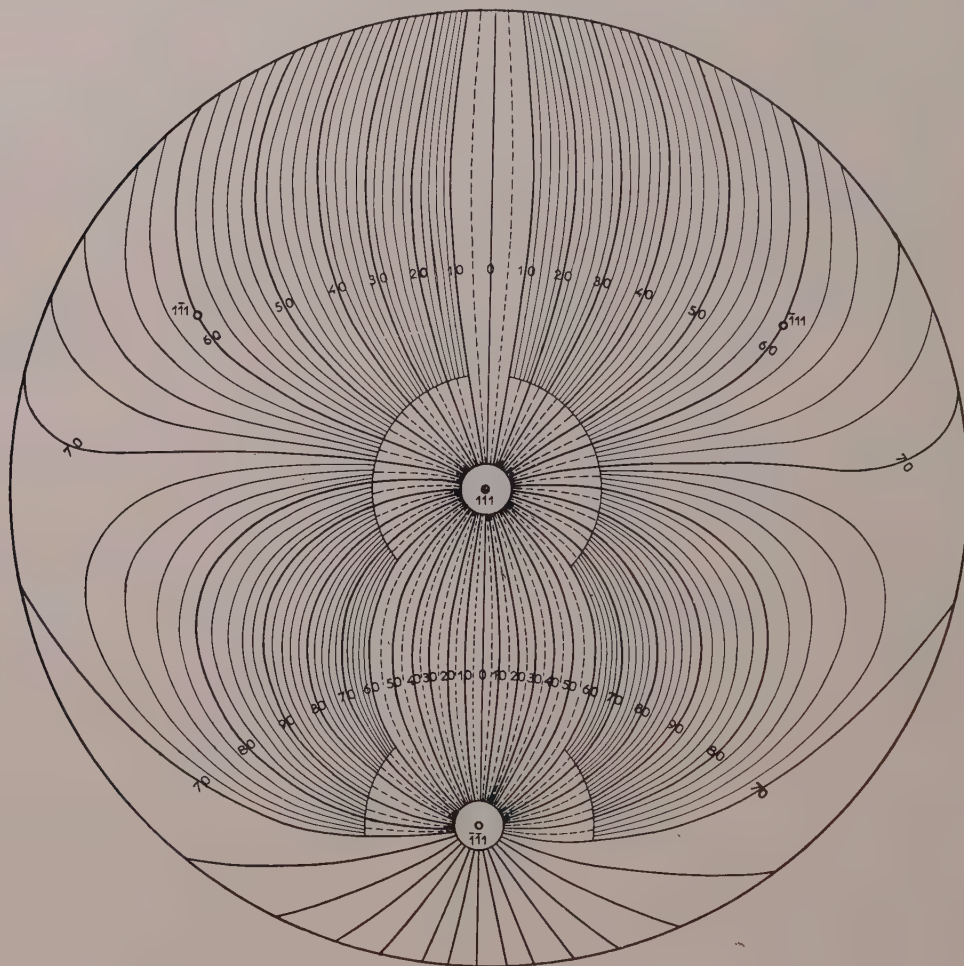


FIG. 2. — Projection stéréographique. Réseau des courbes $C(\alpha_1)$ relatives aux pôles P (111) et P_1 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).

de la manière suivante : on mesure les angles α_1 et α_2 , puis à l'aide d'un papier calque, on trace la courbe C correspondant à l'angle α_1 . Après rotation du calque de 120° par rapport au centre, on

déduisent en effet les uns des autres au moyen des $4 \times 3 = 12$ rotations possibles autour des axes $\langle 111 \rangle$ de symétrie ternaire du réseau cubique.

Cristaux de cassitérite et de scheelite d'Égypte

PAR SALAMA TOSSON,
Faculté des Sciences d'Alexandrie, Égypte.

En étudiant le gisement de wolfram de Zarquet Na'am en haute Égypte (Tosson, 1957), nous avons recueilli quelques cristaux de cassitérite et de scheelite.

La cassitérite a été trouvée en cristaux bipyramidés de 1 cm, en particulier dans la partie haute de la colline Hemeirat Abu Had. Parfois elle est associée à la wolframite. Dans le Gebel Zarquet Na'am, la cassitérite se rencontre dans un granite hyperalcalin.

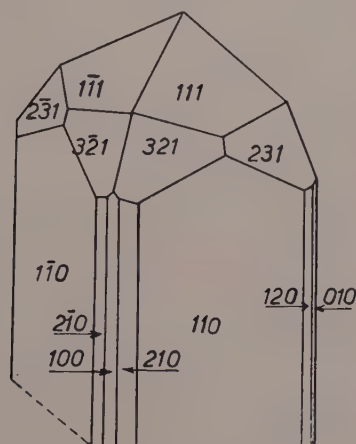


FIG. 1.
Cristal de cassitérite de la région Zarquet Na'am-Égypte.

Les cristaux de cassitérite sont noirs, avec un éclat adamantin vif sur les faces. Ils montrent des zones d'accroissement de différentes colorations. Les macles, souvent polysynthétiques, donnent lieu à des groupements compliqués.

La figure 1 représente un de ces cristaux comportant les prismes m (110); h^1 (100) et h^3 (210) et les pyramides $b^{1/2}$ (111) et a_5 (321). La face h^3 est striée; $b^{1/2}$ et a_5 prennent un très grand développement. A. Lacroix (1901) a signalé des cristaux ayant un faciès semblable, à Hin Boun (Indochine).

Un filon de quartz laiteux renferme de petits cristaux de quartz, de ferberite et de scheelite. Ces derniers sont jaunes et présentent les faces p (001), a^1 (101) et $b^{1/2}$ (111) (Fig. 2).

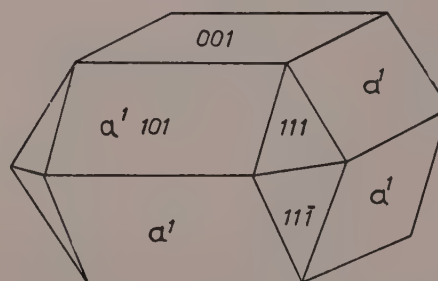


FIG. 2.
Cristal de scheelite de la région Zarquet Na'am-Égypte.

BIBLIOGRAPHIE

LACROIX, A. (1901). — *Minéralogie de la France et de ses Colonies*, III.
TOSSON, S. (1957). — *Études géologiques et métal-*

logéniques de quelques régions de mines de wolfram en Égypte et en France, Thèse, Nancy.

BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 244.

Reaktionen in und an festen stoffen, par K. HAUFFE, éditeur : Springer-Verlag, Berlin, 1955, 1 vol., 696 pages, 427 figures, 165 × 240, prix : DM 78.

Les premiers travaux détaillés sur les réactions entre corps solides sont dus à Spring (1885-1890) et portent sur des couples tels que $\text{Cu} + \text{S}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaSO}_4$.

Depuis lors, de très nombreux travaux expérimentaux ont été poursuivis avec succès, notamment par l'École d'Hedvall, sur les spinelles, les silicates,

Le mécanisme de ces réactions entre solides, en faisant intervenir une phase fluide à la surface d'un solide, est resté longtemps obscur.

Faisant état des modèles à défauts de Frenkel et Schottky, des théories de Wagner et Schottky, Jost, Mott, ... l'auteur du présent ouvrage rassemble une grande variété de schémas et de discussions explicatives. Il traite des rapports entre conductivité électrique et défauts dans les cristaux ioniques ou à liaisons de type homopolaire, de la chimisorption et de la catalyse hétérogène, de la diffusion dans les solides, de l'oxydation des métaux et des alliages, de la formation de sels doubles et d'oxydes doubles, de la réduction.

Par la diversité des exemples traités et le caractère systématique de leur étude, cet ouvrage est d'une lecture fondamentale.

R. HOCART.

Les dislocations et la croissance des cristaux, par W. DEKEYSER et S. AMELINCKX, préface du professeur J. WYART, éditeur : Masson, Paris, 1955, 1 vol., 184 pages, 80 figures, 23 planches hors texte, 165 × 240, prix : 2 000 fr.

Il nous a été très agréable de lire ce livre écrit en langue française et, par ailleurs, de qualité dans sa présentation et ses illustrations.

C'est une mise au point du problème des dislocations et de l'interprétation de la croissance des cristaux non plus à partir du modèle parfait, mais à partir d'un édifice cristallin disloqué.

MM. W. Dekeyser et S. Amelinckx ont fait

un excellent ouvrage tant du point de vue de l'historique que de la théorie, et ceci avec d'autant plus de compétence qu'ils ont eux-mêmes largement contribué au développement des connaissances sur la croissance des cristaux.

Une revue bibliographique abondante est donnée.

M. le professeur Wyart, dans la préface qu'il a rédigée pour cet ouvrage, souligne l'importance des interprétations nouvelles faites à partir des dislocations.

A. RIMSKY.

Echt oder Synthetisch ?, par K. F. CHUDOBA et E. J. GÜBELIN, éditeur : Rühle-Diebener Verlag KG, Stuttgart, 1956, 156 pages, 117 fig., 150 × 215.

Vrai ou faux ou du moins cet échantillon est-il oui ou non de synthèse ?

Tel est le sujet de cet opuscule des D^{rs} Chudoba et Gübelin.

Excellent prétexte pour faire une revue des espèces minérales de synthèse et profiter de l'occasion pour présenter un historique documenté de la question.

Ainsi défilent le rutile, le corindon, les spinelles, le béryl et le diamant.

Par opposition aux espèces naturelles, on expose la synthèse du carbure de silicium et du titanate de strontium.

Suit une description détaillée des procédés industriels, avec un aperçu des installations.

Les auteurs se proposent de reconnaître la gemme naturelle de sa sœur synthétique.

Nous sommes ainsi conduits à étudier les propriétés physiques, chimiques, optiques de ces solides.

Pour compléter notre formation d'experts, un exposé des inclusions respectives des espèces sœurs nous est donné avec une large documentation iconographique.

Les auteurs nous initient au secret de la coloration des gemmes de synthèse, en nous faisant comprendre le rôle des impuretés.

C'est finalement un excellent ouvrage concis et précieux.

A. RIMSKY.

DATES DE PARUTION

du Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie :

Nos 1-3... avril

4-6... juillet

7-9... octobre

10-12... janvier

Le Secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.

Structure cristalline des trioxalates complexes de potassium

II. — STRUCTURE DU FEROTRIOXALATE DE POTASSIUM RACÉMIQUE ET COMPARAISON AVEC LES TRIOXALATES COMPLEXES ACTIFS

PAR P. HERPIN,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Les cristaux de ferotrioxalate de potassium racémique sont monocliniques ; leur groupe de symétrie contient 4 molécules $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. L'ion $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ a une configuration semblable à celle de l'ion $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ avec de petites différences en ce qui concerne les positions précises des atomes et les longueurs des liaisons M-O.

Après l'étude des structures des sels actifs et racémiques, on peut alors comparer la configuration, la stabilité de l'ion complexe et de l'édifice cristallin quand le métal M de l'ion complexe $\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ est Ir, Rh, Ru, Al, Cr, Mn, Co, Fe.

STRUCTURE DU FEROTRIOXALATE DE POTASSIUM RACÉMIQUE

Les ferotrioxalates complexes sont connus depuis 1900 (Rammelsberg, 1854; Rosenheim, 1899) et ont été préparés par cristallisation de solutions saturées d'oxalate de fer avec l'hydroxyde ferrique, ou encore d'une solution de chlorure ferrique dans de l'oxalate de potassium : on les précipite par l'alcool et on obtient de beaux cristaux vert pâle par évaporation lente.

Ces cristaux aux faces très brillantes sont quelquefois assez gros (1 cm de long) mais, comme la solution, ils sont sensibles à la lumière et laissent déposer de l'oxalate ferrique.

Les ferotrioxalates cristallisent avec 3 H_2O dans le système monoclinique et sont isomorphes des sels de Cr, Al, Ru, les cristaux ont été décrits par Knaggs, 1922 et Jaeger, 1919, ils sont allongés suivant c .

Détermination de la maille cristalline. Groupe de symétrie.

Les périodes du réseau cristallin ont été mesurées sur des clichés de cristal tournant avec le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre et ont été vérifiées

sur les clichés de Weissenberg effectués par rotation autour des mêmes rangées cristallines. La maille monoclinique a pour dimensions

$$\begin{aligned} a &= 7,66 \text{ \AA} \pm 0,02 \\ b &= 19,87 \text{ \AA} \pm 0,01 \\ c &= 10,27 \text{ \AA} \pm 0,02 \end{aligned} \quad \beta = 105^\circ 6'$$

Le groupe de symétrie $P \frac{2_1}{c} (\text{C}_{2h}^5)$ avec 4 molécules $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$ hydratées à 3 H_2O , par maille cristalline. La densité calculée est dans ces conditions 2,156 g/cm³, alors que celle mesurée sur de très petits cristaux par la méthode de flottaison est : 2,142 g/cm³.

Les conditions d'extinction pour le groupe $P \frac{2_1}{c}$ sont

$$\begin{aligned} hol &\text{ avec } l = 2n \\ oko &\text{ avec } k = 2n \\ ool &\text{ avec } l = 2n \\ hkl &\text{ quelconque.} \end{aligned}$$

Cependant on observe que les réflexions hkl avec $h + k = 2n + 1$ sont souvent faibles ou même nulles, ce qui permet de penser que la symétrie du cristal est voisine du groupe $C 2/c$.

C'est l'hypothèse faite par Van Niekerk et

Schoening pour la structure du chromotrioxalate de potassium (Van Niekerk et Schoening, 1952). Les éléments de symétrie du groupe $C_{2/c}$ (C_{2h}^6) permettent de placer 8 atomes en position générale et comme 4 molécules $Fe(C_2O_4)_3K_3 \cdot 3H_2O$, sont à répartir dans la maille cristalline, soit 14 atomes indépendants, 1 atome de Fe, 1 de K, et 1 molécule H_2O seront par conséquent situés en position particulière sur l'axe binaire. La position de l'ion $Fe(C_2O_4)_3$ est comparable à celle de l'iridotrioxalate.

Dans le groupe $P \frac{2_1}{c} (C_{2h}^5)$, 4 atomes en position générale sont compatibles avec les éléments de symétrie, l'ion $Fe(C_2O_4)_3$ n'est plus sur un axe binaire (celui-ci n'existe plus dans ce groupe de symétrie), les 3 groupes C_2O_4 sont indépendants et il faut déterminer dans ce cas les coordonnées des 25 atomes indépendants situés dans la maille cristalline.

Développements en série de Fourier.

Nous avons évalué les intensités sur des films multiples par comparaison avec une échelle étalonnée. Comme pour les structures précédentes on a déterminé par la méthode statistique de Wilson, le facteur d'agitation thermique du cristal $e^{-2B \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)}$ avec $2B = 1,2$ et nous avons fait l'étude du facteur de diffusion atomique du Fe comme précédemment pour Ir et Rh.

Un facteur $e^{-3 \left(\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)}$ doit être appliqué à tous les F_{obs} pour supprimer ou du moins atténuer tous les pics secondaires et obtenir ainsi une convergence convenable des séries de Fourier.

Les facteurs de structure sont ici tous réels puisque la maille est centrée. Pour les j atomes de la maille cristalline :

$$F = \sum_j f_j 4 \cos 2\pi \left(hx + lz + \frac{k+l}{4} \right) \cos 2\pi \left(ky - \frac{k+l}{4} \right)$$

avec :

$$F = \sum_j f_j 4 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky \quad \text{si } (k+l) = 2n$$

$$F = - \sum_j f_j 4 \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky \quad \text{si } (k+l) = 2n+1.$$

L'atome de fer de poids atomique beaucoup moins élevé que l'iridium ne donne pas comme ce dernier des ondes de diffraction et des pics secondaires sur les projections de Fourier-Bragg.

Recherche de la structure.

Les projections de Patterson sur les plans okl et hko nous ont permis de déterminer les positions des atomes de fer et de potassium (fig. II-1 et II-2).

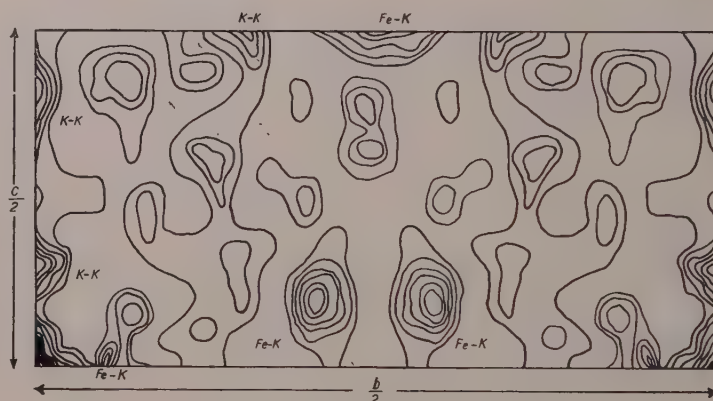


FIG. II-1.

Projection de Patterson du ferotrioxalate sur le plan 100.



FIG. II-2.

Projection de Patterson du ferotrioxalate sur le plan 001.

Dans le groupe $P 2_1/c$ les positions atomiques sont dans le cas général :

$$\begin{array}{ll} x y z & \bar{x} \bar{y} \bar{z} \\ x, 1/2 + y, 1/2 - z & x, 1/2 - y, 1/2 + z \end{array}$$

les coordonnées approximatives pour Fe et K sont sur les projections de Patterson :

	x/a	y/b	z/c
Fe....	0,255	0,135	0,250
K ₁ ...	0,009	0,078	0,665
K ₁ '...	0,505	0,080	0,825
K ₂ ...	0,770	0,084	0,252

Les facteurs de structure calculés avec les coordonnées de ces atomes « lourds » ne donnaient pas avec certitude le signe des facteurs observés surtout pour les plans $h k o$ avec $h + k = 2n + 1$ et pour les plans $o k l$ avec $k = 2n + 1$ qui sont de faible intensité.

Nous avons alors calculé les facteurs de structure pour le ferotrioxalate avec les coordonnées atomiques données par Van Niekerk et Schœning pour le chromotrioxalate. Ainsi, on introduisait les coordonnées approchées des oxygène et des carbone.

L'examen de ces facteurs calculés montrait des valeurs suffisamment différentes des F_{obs} pour entraîner des variations notables des coordonnées atomiques :

dans ce cas

$$\begin{array}{ll} F_{hko} = 0 & \text{pour } h + k = 2n + 1 \\ F_{okl} = 0 & \text{pour } k = 2n + 1 \end{array}$$

et le facteur R calculé avec ces résultats est :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } h k o & R = 0,413 \\ \text{pour } o k l & R = 0,453 \end{array}$$

On améliora les facteurs calculés en introduisant dans le calcul précédent les coordonnées atomiques des atomes « lourds » indiqués ci-dessus.

Le facteur R s'améliora nettement.

$$\begin{array}{ll} \text{pour } h k o & R = 0,280 \\ \text{pour } o k l & R = 0,31 \end{array}$$

Les projections de Fourier-Bragg sur les plans (001) et (100) nous ont permis d'améliorer les coordonnées atomiques des oxygène et de l'eau (fig. II-3 et II-4).

Malheureusement certains atomes d'oxygène

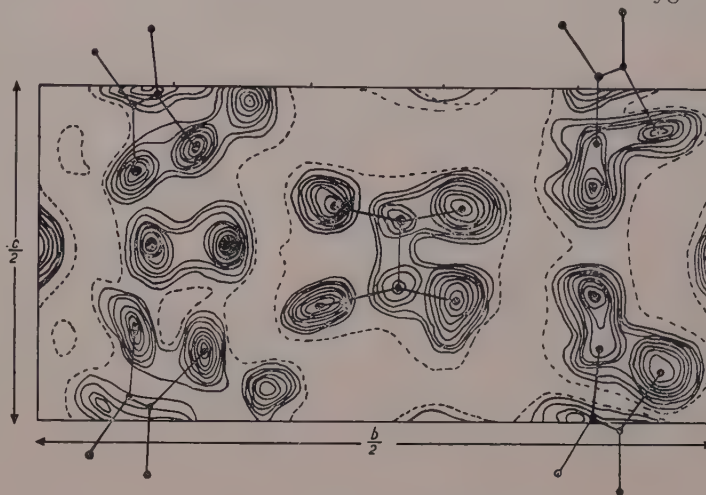


FIG. II-3. — Projection de Bragg du ferotrioxalate sur le plan 100.

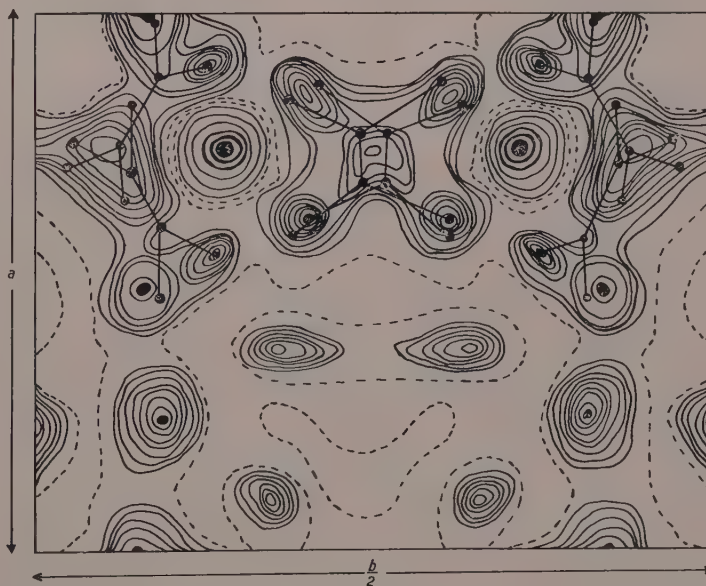


FIG. II-4. — Projection de Bragg du ferotrioxalate sur le plan 001.

sont mal résolus, car ils se projettent soit près d'atomes de potassium, soit près d'autres atomes d'oxygène.

Sur la projection de Fourier-Bragg, perpendiculaire à 001, nous avons éliminé ces inconvénients en soustrayant des F observés la contribution des atomes de Fe et K dont les coordonnées sont connues avec précision, puis les deux groupes C_2O_4 (fig. II-5 et II-6).

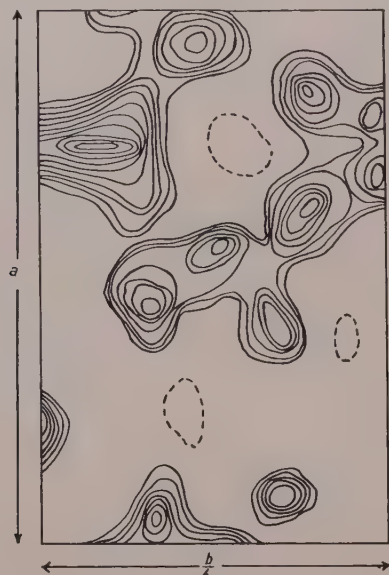


FIG. II-5. — Projection de Bragg du ferrioxalate sur le plan 001, soustraction faite des contributions des atomes de fer et de potassium.



FIG. II-6. — Projection de Bragg du ferrioxalate sur le plan 001, soustraction faite des contributions des atomes de Fe, K et des oxygène (O'_1 O'_2 O'_3 O'_4 O'_5 O'_6 O'_7).

Les coordonnées y des différents atomes étaient vérifiées sur les projections de Bragg sur le plan (100) où tous les atomes étaient bien résolus. Cinq cycles de calculs de facteurs de structures et de séries différences nous ont permis de préciser les coordonnées atomiques indiquées dans le tableau suivant :

	x/a	y/b	z/c
Fe.	0,250	0,132	0,250
K_1	— 0,015	0,078	0,666
K'_1	0,510	0,079	0,838
K_2	0,750	0,083	0,252
O_1	0,161	0,066	0,368
O_2	0,490	0,125	0,392
O_3	0,220	0,035	0,582
O_4	0,555	0,080	0,600
O_5	0,132	0,213	0,318
O_6	0,180	0,314	0,315
O'_1	0,330	0,060	0,138
O'_2	0,022	0,122	0,103
O'_3	0,260	0,030	0,925
O'_4	— 0,068	0,072	0,898
O'_5	0,370	0,208	0,178
O'_6	0,410	0,308	0,164
C_1	0,253	0,068	0,485
C_2	0,435	0,098	0,498
C_3	0,205	0,261	0,288
C'_1	0,245	0,056	0,015
C'_2	0,050	0,088	0,003
C'_3	0,338	0,059	0,210
$(H_2O)_1$...	0,600	0,184	0,048
$(H_2O)_1'$..	— 0,070	0,175	0,460
$(H_2O)_2$..	0,248	— 0,009	0,254

Beaucoup des facteurs calculés faibles n'ont pu être observés et si l'on calcule le facteur de reliabilité $R = \frac{\sum [|F_{obs}| - |F_{calc}|]}{\sum |F_{obs}|}$ en introduisant tous les facteurs observés et calculés on a $R = 0,208$ pour F_{okl} et $R = 0,215$ pour F_{hko} mais, si l'on ne considère que les taches observées on trouve :

$$\begin{aligned} \text{pour } F_{hko} \quad R &= 0,153 \\ \text{pour } F_{okl} \quad R &= 0,149 \end{aligned}$$

Description de la structure.

L'ion Fe (C_2O_4)₃ a une configuration semblable à celle de l'ion Ir (C_2O_4)₃. Les oxygène et les carbone d'un groupe C_2O_4 sont coplanaires et les 6 oxygène qui entourent l'atome de fer forment approximativement un octaèdre, mais les distances des oxygène à l'atome central sont différentes de celles de l'ion Ir (C_2O_4)₃.

La molécule $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$ est distordue par rapport à celle donnée pour $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$. Les ions K relient entre eux les ions complexes

Les ions K sont liés aussi à O_6 et O_1 appartenant à 2 autres molécules $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$ ainsi qu'à $(\text{H}_2\text{O})_1$ et $(\text{H}_2\text{O})_2$. Ces potassium sont en-

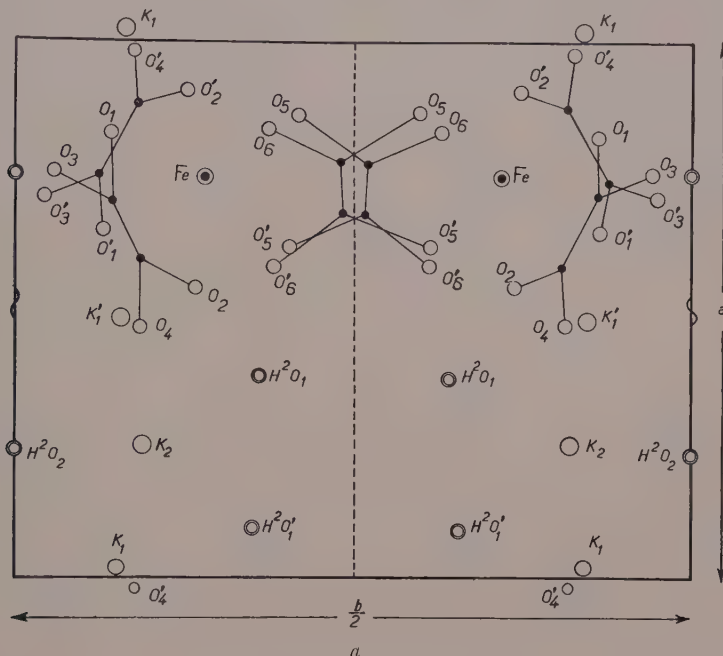
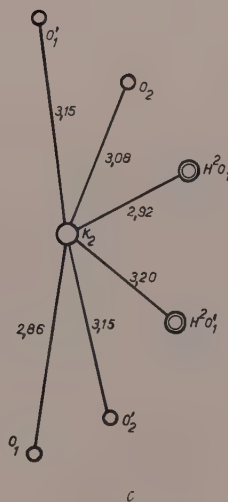
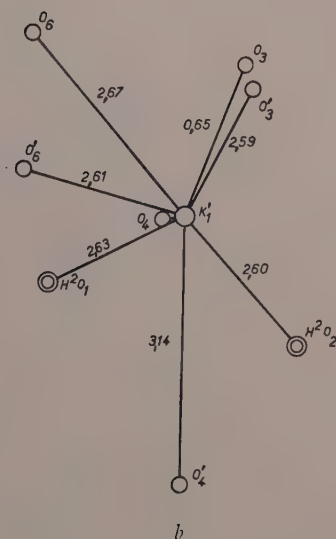


FIG. II-7.

a) Position des atomes en projection sur le plan (001).

b) Distances de l'atome de potassium K'_1 aux oxygène et aux molécules d'eau les plus proches.

c) Distances de l'atome de potassium K_2 aux oxygène et aux molécules d'eau les plus proches.



$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (fig. II-7 et II-8 a et b), l'ion K_2 est lié aux atomes O_1 , O_2 , O'_1 , O'_2 qui eux-mêmes entourent l'ion Fe et aussi à $(\text{H}_2\text{O})_1$ et $(\text{H}_2\text{O})'_1$ ces liaisons sont comprises entre 2,92 et 3,15 Å.

Les ions K_1 et K'_1 relient les atomes O_3O_4 de 2 molécules $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{K}_3$ voisines, on passerait de l'une à l'autre par la translation c .

tourés de 8 oxygène à des distances comprises entre 2,64 et 3,05 Å.

Les molécules d'eau sont toutes trois liées à deux potassium et à deux oxygène, elles forment avec un des oxygène une liaison hydrogène de 2,48 Å pour $(\text{H}_2\text{O})_1 - \text{O}_5$ et de 2,35 Å pour $(\text{H}_2\text{O})_2 - \text{O}_2$, celle-ci paraît extrêmement courte.

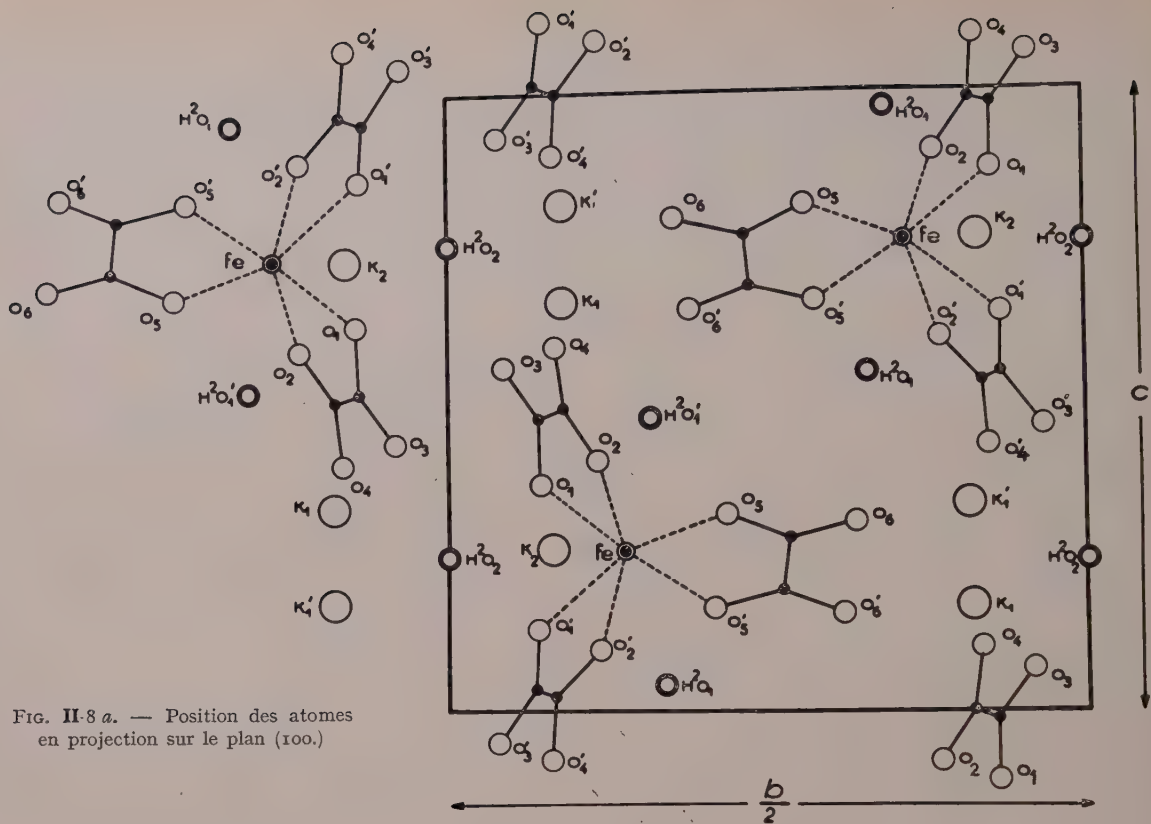


FIG. II-8 a. — Position des atomes en projection sur le plan (100.)

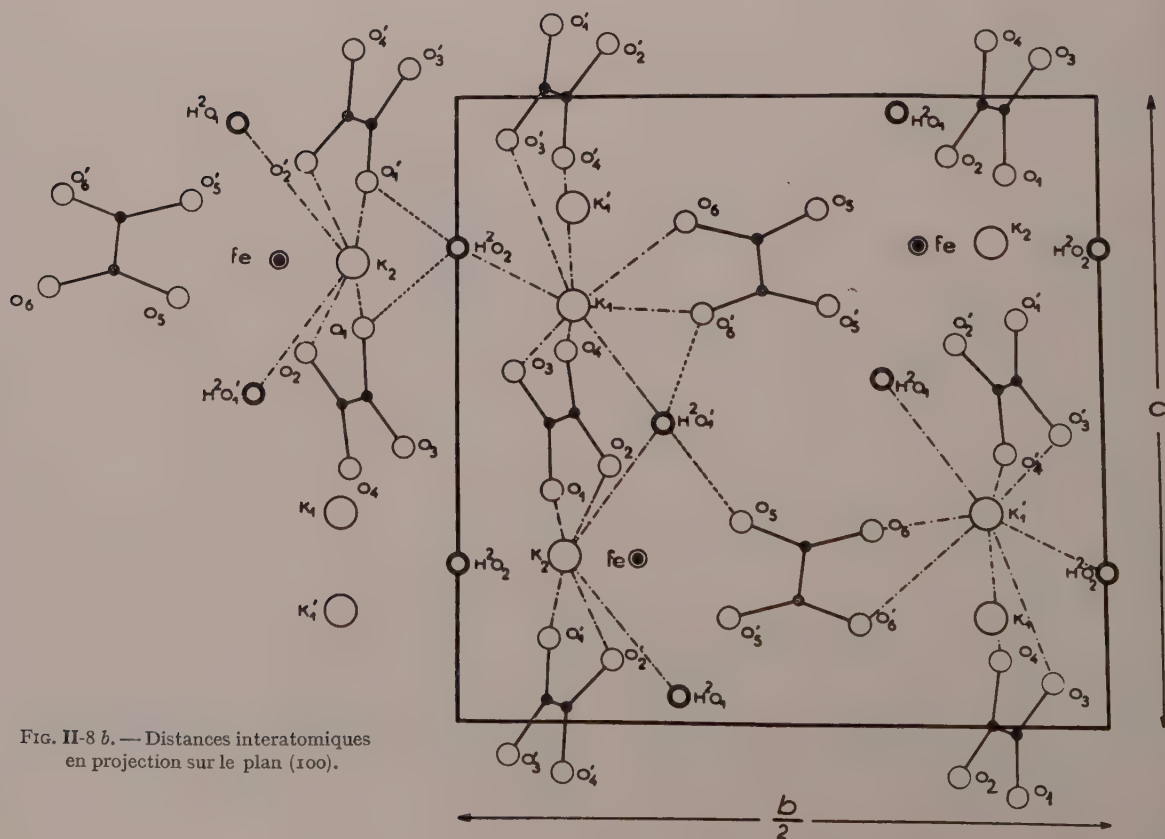


FIG. II-8 b. — Distances interatomiques en projection sur le plan (100).

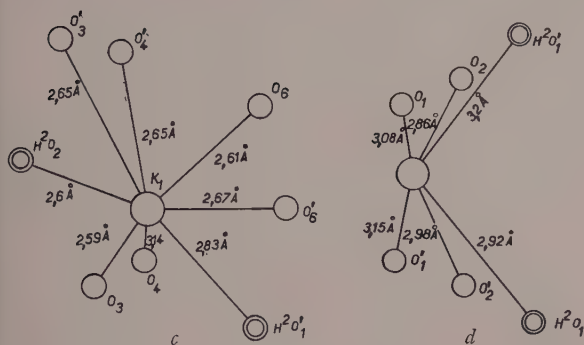


FIG. II-8. — c) Distances de l'atome de potassium K_1 aux oxygène et aux molécules d'eau les plus proches. d) Distances de l'atome de potassium K_2 aux oxygène et aux molécules d'eau les plus proches.

Les principales distances des atomes d'oxygène et les liaisons K — O sont données dans le tableau ci-dessous :

Fe-O ₁	= 2,04 Å	O ₁ -O ₂	= 2,68 Å
Fe-O ₁	= 2,04 Å	O ₃ -O ₄	= 2,67 Å
Fe-O ₂	= 2,03 Å	O ₁ -O ₂	= 2,61 Å
Fe-O ₂	= 2,01 Å	O ₃ -O ₄	= 2,59 Å
Fe-O ₅	= 2,04 Å	O ₅ -O ₆	= 2,60 Å
Fe-O ₆	= 2,06 Å	O ₆ -O ₆	= 2,66 Å
K ₁ -O ₃	= 2,59 Å	C ₁ -O ₁	= 1,25 Å
K ₁ -O ₄	= 3,14 Å	C ₁ -O ₃	= 1,27 Å
K ₁ -O ₆	= 2,61 Å	C ₂ -O ₂	= 1,19 Å
K ₁ -O ₆	= 2,67 Å	C ₂ -O ₄	= 1,29 Å
K ₁ -O ₃	= 2,65 Å	C ₁ -C ₂	= 1,56 Å
K ₁ -O ₄	= 2,65 Å		
K ₁ -(H ₂ O) ₂	= 2,60 Å		
K ₁ -(H ₂ O) ₁	= 2,83 Å		
K ₂ -O ₁	= 2,86 Å	K ₁ -O ₃	= 2,59 Å
K ₂ -O ₂	= 3,08 Å	K ₁ -O ₄	= 2,62 Å
K ₂ -O ₂	= 3,15 Å	K ₁ -O ₃	= 2,58 Å
K ₂ -O ₂	= 2,98 Å	K ₁ -O ₄	= 3,1 Å
K ₂ -(H ₂ O) ₁	= 2,92 Å	K ₁ -O ₆	= 2,84 Å
K ₂ -(H ₂ O) ₁	= 3,2 Å	K ₁ -O ₆	= 2,65 Å
		K ₁ -(H ₂ O) ₁	= 2,96 Å
		K ₁ -(H ₂ O) ₂	= 2,71 Å

Précision des résultats.

Cruickshank (1949) calcula la moyenne quadratique de l'erreur sur les coordonnées atomiques par les expressions suivantes pour le système monoclinique :

$$\sigma(x) = \frac{[\sigma(A_h)^2 - \cos^2 \beta \sigma(A_l)^2]^{\frac{1}{2}}}{A_{hh} \sin^2 \beta}$$

$$\sigma(y) = \frac{\sigma(A_h)}{A_{hh}}$$

$$\sigma(z) = \frac{[\sigma(A_l)^2 - \cos^2 \beta \sigma(A_h)^2]^{\frac{1}{2}}}{A_{hh} \sin^2 \beta}$$

avec :

$$\sigma(A_h) = \frac{2\pi}{aV} \left[\sum_{hkl} m h^2 (\Delta F_{hkl})^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

et

$$A_{hh} = \left(\frac{\delta^2 \rho}{\delta r^2} \right)_{r=0}$$

m étant le facteur de multiplicité du facteur de structure sur les positions atomiques. L'erreur est :

$$\sigma^2(a) = \sigma^2(x) + \sigma^2(y) + \sigma^2(z)$$

ces valeurs sont les limites supérieures de l'erreur plutôt que l'erreur moyenne et en général des différences bien plus petites que ces valeurs calculées entraînent des différences notables sur les facteurs de structure.

Ainsi sur Fe les erreurs calculées seraient :

	σx	σy	σz	$\sigma(a)$
Fe	0,004 Å	0,002 Å	0,005 Å	0,006 Å
K	0,008 Å	0,012 Å	0,010 Å	0,017 Å

l'atome lourd est obtenu avec précision et les atomes de potassium sont aussi bien déterminés, quant aux oxygène, leurs positions sont obtenues avec moins de précision, mais dans le cas du ferotrioxalate où l'on a pu soustraire les atomes lourds, l'erreur sur leurs positions atomiques était comprise entre :

$$0,03 \text{ et } 0,06 \text{ Å}$$

Facteurs de structure observés et calculés pour le Ferotrioxalate de potassium.

hkl	$ F_o $	F_c	hkl	$ F_o $	F_c
020	100	144	012	0	10
040	142	157	022	50	47
060	195	195	032	12	5
080	140	141	042	48	34
0100	60	48	052	0	2
0120	76	77	062	60	62
0140	130	121	072	20	17
0160	75	70	082	60	64
0180	100	137	092	0	13
0200	145	131	0102	35	40
0220	0	23	0112	16	20
0240	60	69	0122	18	18
			0132	12	2
			0142	96	106
			0152	21	21
			0162	46	41
			0172	0	10
			0182	92	92
			0192	20	21

<i>hkl</i>	$ F_0 $	F_c	<i>hkl</i>	$ F_0 $	F_c	<i>hkl</i>	$ F_0 $	F_c	<i>hkl</i>	$ F_0 $	F_c
0012	135	140	0202	45	43	0125	20	21	0127	0	— 38
			0212	0	— 7	0135	0	— 7	0137	0	— 14
			0222	37	— 37	0145	0	— 15	0147	60	84
011	0	0	0232	0	— 5	0155	0	— 1	0157	0	— 0
021	75	— 113	0242	46	— 56	0165	90	— 98	0167	77	90
031	0	18				0175	0	— 13	0177	0	— 12
041	46	70				0187	50	65	0410	50	50
051	0	15				0197	0	10	0510	0	— 4
061	135	127	013	0	— 9				0610	0	— 2
071	10	— 2	023	75	77						
081	25	— 18	033	15	9	018	0	0			
091	0	— 1	043	100	102	028	52	59	0111	—	4
0101	122	— 117	053	0	— 3	038	0	— 2	0211	—	10
0111	0	— 1	063	31	— 26	048	90	— 82	0311	—	11
0121	40	45	073	16	— 8	058	0	— 12	0411	65	— 68
0131	15	— 11	083	25	— 20	068	60	— 42	0511	0	— 11
0141	90	84	093	25	16	078	0	— 10	0611	48	— 49
0151	0	10	0103	40	32	088	55	65			
0161	21	— 13	0113	0	— 7	098	0	5			
0171	0	10	0123	0	— 13	0108	0	— 16	0112	0	16
0181	24	10	0133	0	3	0118	0	0	0212	60	56
0191	0	— 3	0143	0	15	0128	0	— 2	0312	0	— 14
0201	15	— 16	0153	0	7	0138	0	19	0412	65	— 67
0211	0	— 3	0163	92	96	0148	38	54	0512	0	— 10
0221	18	22	0173	32	— 17	0158	0	0	0612	55	— 50
0231	0	— 10	0183	28	— 21	0168	50	45			
0241	50	69	0193	0	— 9	0178	0	— 23			
0203	80	— 76	0185	60	— 78	0188	0	— 20			
0213	18	5	0195	15	— 4	0198	0	0	100	13	— 14
0223	65	— 76	0205	95	100	0208	0	— 1	200	64	— 55
0232	0	6	0215	0	27	0218	28	— 19	300	25	— 25
0243	21	22	0225	80	87				400	184	212
									500	30	32
014	0	— 8	016	0	12	019	0	— 7	600	60	— 49
024	36	— 27	026	40	— 44	029	100	— 105	700	0	— 16
034	15	9	036	0	— 7	039	0	8	800	100	133
044	20	— 16	046	50	49	049	60	— 55	900	0	3
054	0	— 4	056	0	— 11	059	0	6	1000	30	— 45
064	60	59	066	49	— 60	069	0	13			
074	0	3	076	0	7	079	0	1			
084	96	106	086	129	— 138	089	0	— 7	110	180	— 185
094	22	21	096	0	— 3	099	0	0	120	0	28
0104	0	— 10	0106	0	45	0109	0	7	130	21	— 22
0114	15	— 12	0116	0	9	0119	0	— 16	140	0	— 11
0124	0	— 2	0126	75	64	0129	0	17	150	26	— 40
0134	0	12	0136	0	13	0139	0	— 1	160	0	— 7
0144	0	— 5	0146	21	17	0149	0	2	170	41	— 38
0154	0	11	0156	0	— 5	0159	0	4	180	28	23
0164	0	5	0166	20	— 28	0169	0	— 17	190	123	— 120
0174	0	15	0176	0	— 12	0179	0	11	1100	15	— 25
0184	42	— 22	0186	40	22	0189	— 39	40	1110	65	— 60
0194	15	12	0196	0	3				1120	0	5
0204	0	20	0206	0	24				1130	110	108
0214	0	12	0216	0	3	0110	0	13	1140	0	11
0224	78	82	0226	38	— 45	0210	0	— 24	1150	68	62
						0310	0	10	1160	20	1
015	0	— 4	017	0	2	1170	56	— 41	410	28	31
025	170	— 169	027	115	126	1180	0	24	420	180	169
035	0	0	037	0	19	1190	0	— 1	430	30	— 15
045	50	— 46	047	55	48	1200	20	— 23	440	122	— 126
055	0	1	057	0	— 17				450	0	6
065	72	68	067	82	— 91				460	85	— 107
075	0	1	077	0	— 9	210	25	5	470	42	34
085	62	61	087	37	— 34	220	30	— 25	480	52	42
095	0	3	097	0	— 4	230	10	— 6	490	0	— 8
0105	75	103	0107	0	— 16	240	93	— 92	4100	0	— 13
0115	0	— 2	0117	0	— 16	250	5	— 1	4110	0	2

hkl	$ F_o $	F_c	hkl	$ F_o $	F_c
260	108	— 97	4120	48	49
270	20	4	4130	0	0
280	111	— 87	4140	72	82
290	30	22	4150	0	— 17
2100	63	69	4160	0	27
2110	0	— 7	4170	0	— 7
2120	97	93	4180	76	— 107
2130	0	8	4190	0	2
2140	0	14	4200	64	— 78
2150	0	— 6	4210	0	1
2160	28	— 37			
2170	0	2	510	0	11
2180	0	— 9	520	16	— 18
2190	0	— 1	530	21	— 9
2200	40	— 35	540	28	15
2210	0	25	550	100	92
2220	40	— 38	560	0	12
			570	0	22
310	50	47	580	0	— 17
320	0	2	590	130	— 135
330	72	63	5100	0	16
340	20	6	5110	66	— 68
350	34	— 27	5120	0	— 18
360	12	— 6	5130	45	52
370	61	54	5140	0	— 19
380	27	7	5150	60	66
390	91	103			
3100	30	— 19	610	0	— 20
3110	29	— 26	620	0	— 4
3120	12	— 4	630	0	— 7
3130	50	— 45	640	34	27
3140	0	2	650	0	— 15
3150	20	— 56	660	61	— 72
3160	0	11	670	0	7
3170	56	42	680	40	— 47
3180	0	12	690	0	8
3190	38	35	6100	0	2
3200	30	— 37	6110	0	
3210	33	— 37	6120	30	40

Nous reviendrons sur cette structure pour la comparer avec celles de l'iridotrioxalate et du rhodotrioxalate, mais comme nous disposions de quelques cristaux d'aluminotrioxalate de potassium, nous en avons examiné la maille cristalline, afin de vérifier si ce sel était isomorphe des complexes à 3 H₂O.

Maille cristalline de l'aluminotrioxalate de K racémique.

Ce sel a été préparé par Rosenheim Rammelsberg (1899); Wyrouboff a décrit ces cristaux en 1900, puis Knaggs (1922).

Les cristaux sont incolores, transparents, avec de magnifiques faces très réfléchissantes : la face la mieux développée est (010) qui est très large, la face (110) et les faces (111).

Ils sont allongés suivant a si l'on prend la

même définition des axes que pour les composés du fer et du chrome.

Les dimensions de la maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 7,65 \text{ \AA} \pm 0,04 \\ b &= 19,78 \text{ \AA} \pm 0,02 \quad \beta = 106^\circ 2 \\ c &= 10,32 \text{ \AA} \pm 0,04 \end{aligned}$$

Avec 4 molécules Al (C₂O₄)₃K₃, hydratées à 3 H₂O, la densité calculée est dans ce cas 2,033 et celle mesurée 2,04 g/cm³.

Ainsi l'aluminotrioxalate de potassium fait bien partie du même groupe des complexes à 3H₂O que le fer et le chrome, ceux justement dont les corps actifs n'ont pu être isolés, du moins à l'état cristallin.

CONCLUSION

De l'étude cristallographique des trioxalates complexes nous allons pouvoir tirer des renseignements comparatifs à la fois sur les ions M (C₂O₄)₃ et sur leur enchaînement dans le cristal.

Structure et stabilité de l'ion complexe.

La stabilité de l'ion peut être prévue *a priori* par la règle de Sidgwick : au nombre Z d'électrons de l'atome métallique central, on ajoute celui des électrons fournis par les ions C₂O₄, soit 4 par groupe C₂O₄; chacun de ceux-ci est lié à l'atome central par 2 oxygène fournissant chacun 2 électrons. On retranche les 3 électrons correspondant à l'électrovalence de l'ion complexe et on obtient le nombre atomique effectif.

Dans le cas des trioxalates le nombre atomique effectif N_e est donné par :

$$N_e = Z_M + 12 - 3$$

où Z_M est le numéro atomique de l'atome central.

Le tableau suivant donne le nombre atomique effectif des différents complexes de cette série ainsi que le nombre atomique Z' du gaz rare le plus voisin

M	Z_M	N_e	Z'	système cristallin	
Al	13	22	18	monoclinique	
Cr	24	33	36	monoclinique	dédoubleable mais très instable
Mn	25	35	36	monoclinique	
Fe	26	35	36	monoclinique	
Co	27	36	36	triclinique	dédoubleable
Ru	44	43	54	monoclinique	
Rh	45	54	54	triclinique	dédoubleable
Ir	77	86	86	triclinique	dédoubleable

Un complexe est très stable, donc dédoublable en ses isomères optiques, si le nombre atomique effectif est égal au nombre atomique d'un gaz rare. Cette règle empirique traduit le fait que, dans ces conditions, l'atome métallique est entouré par des couches électroniques complètes, plus ou moins déformées par la présence des ions voisins.

On constate que les trois complexes stables capables de cristalliser sous forme active ont bien un numéro atomique effectif égal au numéro atomique d'un gaz rare et ils cristallisent dans le système triclinique : ce sont des complexes parfaits. Johnson (1932) avait étudié partiellement ces complexes et vérifié leur propriétés magnétiques, propriétés liées à la structure électronique de l'ion complexe et qui pourront permettre de distinguer complexes parfaits et combinaisons moléculaires.

Il concluait que dans les complexes parfaits les liaisons entre l'atome central et les ions C_2O_4 sont du type covalent. Toutes les orbitales étant occupées, l'ion complexe est diamagnétique : c'est le cas de l'iridotrioxalate, du cobaltotrioxalate, du rhodotrioxalate.

Les liaisons covalentes, plus solides, sont aussi plus courtes que les liaisons ioniques. La distance $M-O$ doit donc être inférieure à la somme des 2 rayons ioniques. C'est le cas des complexes de rhodium et d'iridium :

M	Rayon atomique	Somme des rayons atomiques $M+O$	Distances $M-O$ expérimentales
Ir	0,66 Å	1,98	1,96
Rh ...	0,66 Å	1,98	1,96
Fe ...	0,60 Å	1,92	2,04 Å

Au contraire dans les complexes imparfaits les liaisons $M-O$ présentent plutôt un caractère ionique, ces composés sont donc moins stables, et difficiles ou même impossibles à dédoubler. De plus, si l'ion central possède des couches incomplètes, le complexe est paramagnétique ; c'est le cas de Cr, Mn, Fe. L'aluminotrioxalate fait exception, l'ion Al étant diamagnétique. Quelques auteurs (Thomas, 1921) et (Wahl, 1927) affirment avoir dédoublé le ferotrioxalate et l'aluminotrioxalate, mais Johnson (1935), puis Jaeger affirment n'avoir jamais pu répéter cette expérience. Delépine (1934), par la méthode des racémiques actifs, n'a jamais pu mettre en évidence le pouvoir rotatoire des sels de Fe et Al, alors qu'il a pu mesurer celui des sels de Co et Cr.

Configuration de l'ion complexe.

Werner avait prévu par des considérations de symétrie la forme des ions complexes : l'ion métallique est au centre d'un octaèdre régulier.

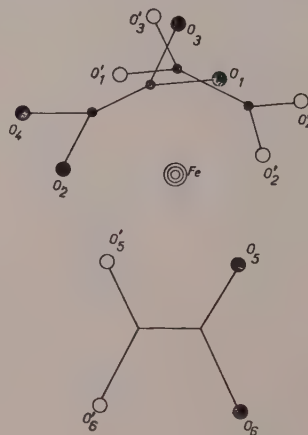


FIG. II-9. — Schéma de l'ion $Fe(C_2O_4)_3$.

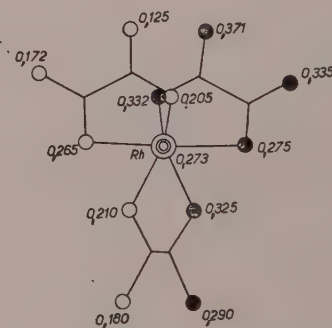


FIG. II-10 a. — Schéma de l'ion $Rh(C_2O_4)_3$.

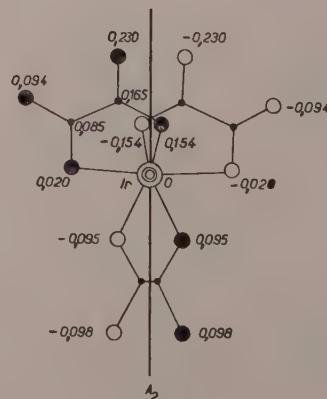


FIG. II-10 b. — Schéma de l'ion $Ir(C_2O_4)_3$.

Considérons 3 arêtes non concordantes : les ions C_2O_4 sont dans les 3 plans s'appuyant sur ces 3 arêtes et passant par le centre.

Notre étude a confirmé la forme octaédrique proposée par Werner tout en lui apportant quelques légères déformations (fig. II-9 et II-10), les atomes d'oxygène O_5 et O'_5 sont, dans les 3 structures, plus éloignés de l'atome central que les atomes $O_1O'_1$ $O_2O'_2$, l'octaèdre n'est pas régulier et de plus les plans des ions C_2O_4 sont légèrement inclinés par rapport à leur position théorique. L'ion complexe est distordu par rapport au schéma théorique, cette distorsion est certainement due à l'action du champ cristallin sur les ions et n'existerait pas en solution, où les ions auraient alors la structure de Werner.

Pauling (1935) a expliqué cette forme octaédrique par la considération des orbitales électroniques. Chaque ion d'iridium est entouré de 86 électrons, 74 électrons de Ir et six paires d'électrons provenant des ions C_2O_4 . Si 2 seulement des orbitales 5 d sont disponibles pour se combiner avec les orbitales s et p , il peut se former 6 orbitales de liaison et ces liaisons sont dirigées vers les sommets d'un octaèdre régulier. Ceci s'accorde parfaitement avec le schéma de Werner et, dans le cas de l'iridotrioxalate, les directions de liaison sont déplacées puisque les atomes d'oxygène ne sont pas indépendants comme c'est le cas pour les liaisons $NH_3 - N$ dans $[Co(NH_3)_6]I_3$. De plus, le champ cristallin dû essentiellement aux ions K^+ voisins est dissymétrique et entraîne une distorsion de la structure.

L'explication de Pauling est valable dans le cas des complexes parfaits. Si les liaisons entre l'atome central et les ions (C_2O_4) sont ioniques, la forme octaédrique est une forme stable, et les liaisons $Fe-O$ ne sont plus dirigées, les déformations sont alors plus importantes pour un champ cristallin donné. Nos résultats semblent confirmer les prévisions de Pauling, mais il est difficile, étant donné la précision de nos mesures, d'être catégorique sur des différences très petites. Si l'on compare la stabilité des différents complexes, c'est le sel d'iridium qui, racémique ou actif, est le plus stable, puis ceux de Rh, Co, Cr, etc... On peut donc penser que les valences électrostatiques sont assez solides pour maintenir les groupes coordonnés et ne pas permettre une dissociation de l'ion complexe. Ces groupes auraient cependant des possibilités de déplacements et c'est par déplacements intramoléculaires que se produirait la racémisation.

L'ion Rh $(C_2O_4)_3^-$ par exemple, que nous avons décrit précédemment, pourra par une rotation des atomes O_5-O_6 se transformer en un ion analogue à celui de Ir $(C_2O_4)_3^-$, l'hypothèse de la mobilité de cet ion C_2O_4 , $(O_5O'_5O_6O'_6)$ peut s'appuyer sur le fait que dans les 3 complexes étudiés les liaisons $M-O_5$ $M-O'_5$ sont toujours plus longues, donc plus fragiles que les autres liaisons $M-O$ de l'ion complexe. Ces observations confirment les essais de Long (1939) sur les échanges d'ions C_2O_4 avec les ions $M(C_2O_4)_3$. Il n'y a aucun échange avec Co et Cr et au contraire échange rapide avec Al et Fe, ce qui implique un mécanisme interne de racémisation.

Édifice cristallin.

Les cristaux actifs possèdent des axes ternaires hélicoïdaux et les ions $M(C_2O_4)_3$ admettent bien un axe ternaire vrai ; mais aucune raison de symétrie ne les oblige à se trouver sur un axe ternaire hélicoïdal. Quand ils sont sur un axe binaire, c'est la position la plus symétrique compatible avec leur structure et tel est le cas de l'iridotrioxalate. L'existence d'un axe hélicoïdal entraîne normalement un pouvoir rotatoire cristallin, qui se superpose au pouvoir rotatoire moléculaire. C'est ce qui explique les résultats de Longchambon (1924) pour les rhodotrioxalates : les pouvoirs rotatoires en solution et à l'état cristallin varient avec la longueur d'onde, ils sont positifs pour les petites longueurs d'onde, négatifs pour les grandes, les points d'inversion se produisent à des longueurs d'onde différentes, ce qui exclut l'hypothèse que le pouvoir rotatoire du cristal provienne d'une orientation des molécules toutes parallèles entre elles (J. P. Mathieu, 1938).

Nous avons constaté que l'iridotrioxalate et le rhodotrioxalate actif, bien que chimiquement semblables, donnant des cristaux mixtes et des racémiques actifs n'ont pas la même structure cristalline. Il est d'ailleurs à noter que les faciès des cristaux sont différents et que les mesures d'angles faites par Jaeger excluent un isomorphisme total de ces deux complexes. Pour le sel de rhodium la maille est environ 2 fois plus grande et si dans l'iridotrioxalate les ions complexes $Ir(C_2O_4)_3$, placés sur l'axe binaire, s'enroulent autour de l'axe ternaire hélicoïdal, dans le rhodotrioxalate, c'est une sorte de doublet 2 Rh (C_2O_4) dont la ligne Rh-Rh est parallèle à Oz et perpendiculaire à l'axe binaire, qui s'enroule autour de l'axe hélicoïdal. Mais la différence

essentielle avec $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ est la forme de l'ion $\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (fig. II-10) qui motive la position différente des ions K. Cependant l'enchaînement des oxygène par les ions positifs est très semblable dans les 2 structures (nombre d'atomes d'oxygène entourant chaque potassium).

Les rayons X ne peuvent nous renseigner, du moins pas la recherche structurale, sur la configuration absolue d'un cristal, à savoir, lequel des deux inverses optiques correspond à la molécule dextrogyre par exemple.

Notre étude cristallographique ne pourra distinguer que la configuration relative de l'ion complexe : en effet, si l'on suppose un enroulement particulier de l'axe ternaire hélicoïdal, par exemple à droite, il lui correspond une structure bien déterminée de l'ion complexe lui-même ; donc sa configuration est définie par rapport au cristal, et prises dans ce sens les configurations des ions $\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ et $\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ sont différentes par rapport à un même sens d'enroulement des ions dans le cristal.

Les cristaux de rhodotrioxalate sont moins stables que ceux d'iridium, ils peuvent se décomposer ou se racémiser plus rapidement. Cette structure différente des ions s'étend-elle au racémique ? Et, dans le cas du racémique actif, comment peuvent se disposer dans une maille triclinique 2 ions de structure différente ? Les problèmes ne sont pas encore résolus et par ailleurs il serait intéressant de connaître la structure des autres complexes de cette série, tel le cobaltotrioxalate qui cristallise avec $3,5 \text{ H}_2\text{O}$, afin de voir s'il s'apparente à l'un des deux types de complexes que nous avons étudiés. Pour les racémiques à $3 \text{ H}_2\text{O}$, le problème semble résolu, du moins pour les sels de potassium, dans les cas où l'atome central a un diamètre voisin de celui du Cr ou du Fe que nous avons étudiés. Il est bien certain que toute permutation des atomes aussi bien du métal trivalent que de l'alcalin, apportera des perturbations dans l'édifice cristallin et posera le problème d'une nouvelle structure.

BIBLIOGRAPHIE. II

- CRUICKSHANK (1949). — *Acta Cryst.*, 2, 65.
 DELÉPINE (1934). — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1256.
 JOHNSON (1932). — *Trans. Faraday Soc.*, 28, 845.
 JOHNSON (1935). — *Trans. Faraday Soc.*, 31, 1612, 1632.
 JOHNSON et MEAD (1933). — *Trans. Faraday Soc.*, 29, 626.
 KNAGGS (1922). — *J. chem. Soc., G.-B.*, 121, 2069.
 LONG (1939). — *J. amer. chem. Soc.*, 61, 570.
 LONG (1941). — *J. amer. chem. Soc.*, 63, 557, 1363.
 LONGCHAMON (1924). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 22, 1829.
 VAN NIEKERK et SCHOENING (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 196.
 MATHIEU, J.-P. (1938). — *Aperçus récents sur la stéréochimie des complexes minéraux*.
 PAULING (1935). — *La liaison chimique*.
 RAMMELSBERG (1854). — *Ann. Phys., Dtsch.*, 93, 24.
 ROSENHEIM (1899). — *Z. anorg. allg. Chem., Dtsch.*, 21, 1.
 THOMAS (1921). — *J. chem. Soc., G.-B.*, 119, 1140.
 WAHL (1927). — *Ber. dtsch. chem. gesellsch.*, 60, 399.
 WYROUBOFF (1900). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 23, 65.

Sur la langite des Vosges

PAR R. PIERROT et P. SAINFIELD,

B. R. G. G. M., Paris.

Sommaire. — La découverte de langite à Framont-Grandfontaine (Bas-Rhin) et à Mollau (Haut-Rhin), a permis de compléter la description de cette espèce minérale. La formule $(\text{SO}_4)\text{Cu}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est confirmée. Orthorhombrique : $a = 6,02$, $b = 11,2$, $c = 7,12$ Å. $Z = 2$. Le spectre de poudre est donné. Cristaux aplatis sur p (001), un peu allongés suivant pg^1 avec h^1 (100) et e 1/2 (021) étroites. Macle m fréquente et répétée. Dureté 3. Densité (mes.) 3.31, (cal.) 3.26. Bleu foncé à verdâtre, faiblement pléochroïque. Biaxe négatif. $2V \sim 70^\circ$; n_g sur a , n_m sur b , n_p sur c . Les gisements sont brièvement décrits.

La langite a été découverte dans deux gisements vosgiens : Framont-Grandfontaine (Bas-Rhin) et Mollau (Haut-Rhin), au cours d'études minières poursuivies par le bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières. L'identification du minéral vosgien s'est heurtée à de nombreuses difficultés. En effet, la langite n'a été qu'incomplètement décrite ; en particulier, aucun spectre de poudre de référence n'a pu être trouvé dans la littérature. De plus, on connaît trois sulfates basiques hydratés de cuivre se présentant parfois en agrégats lamellaires :

Langite..... $(\text{SO}_4)\text{Cu}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Devillite..... $(\text{SO}_4)_2\text{CaCu}_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Woodwardite : qui est peut-être une lettso-
mite colloïdale.

De nombreuses confusions existent dans les échantillons de ces espèces, conservés dans les collections. Par exemple, les « langites » d'Herrengrund (Hongrie) sont souvent des devillites, tandis que la plupart des « woodwardites » sont des langites.

L'identité du minéral vosgien et de la langite de Cornouailles, décrite par Maskelyne (1864, 1865) a pu être établie grâce à des mesures goniométriques en accord avec les données des spectres de cristal tournant et de poudre. La présente étude complète en outre la description des propriétés physiques, optiques et chimiques de l'espèce (1).

Cristallographie.

La langite est orthorhombique. En admettant l'orientation choisie par Dana (1951), les mesures goniométriques ont donné, sur les cristaux de Cornouailles (Maskelyne, 1865) et sur ceux de Mollau :

Angles	Cornouailles	Mollau
$m\ h1\ (110)\ (100)$	$28^\circ\ 8'$	$28^\circ\ 7' \pm 2'$
$pe\ 1/2\ (001)\ (021)$	$51^\circ\ 46'$	$51^\circ\ 45' \pm 5'$
$a:b:c$	0,5347:1:0,6346	0,5343:1:0,6343

Les valeurs des paramètres déterminées par des spectres de cristal tournant sont :

$$a = 6,02 \pm 0,03, b = 11,2 \pm 0,1, \\ c = 7,12 \pm 0,05 \text{ Å} \\ a : b : c = 0,537 : 1 : 0,635$$

Les rapports des paramètres concordent bien avec ceux obtenus à partir des mesures goniométriques.

Le tableau I donne les diagrammes de poudre des langites de Mollau et de Loswithiel, et les intervalles réticulaires calculés à partir des paramètres précédents. Leurs valeurs se trouvent confirmées.

Le diagramme de poudre de la langite est très différent de ceux de la devillite, de la brochantite et de l'antlerite.

Facès.

La langite se présente en croûtes cristallines à microcristallines, ayant fréquemment une

(1) Nous remercions C. Guillemain et F. Permingeat pour l'aide qu'ils nous ont apportée.

TABLEAU I

Diagramme de poudre de la langite.

Radiation Cu K α . Chambre de 240 mm. de circonférence.

MOLLAU		LOSWITHIEL		<i>d</i> calculé	plan
I	<i>d</i>	I	<i>d</i>		
fff	7.85	fff	7.85	—	
FFF	7.12	FFF	7.14	7.12	(001)
	—	fff	6.37	—	—
ff	5.61	fff	5.62	5.60	(020)
f	5.32	f	5.32	5.32	(110)
	—		—		
ff	4.41	fff	4.40	4.42	(021)
f	4.26	ff	4.26	4.25	(111)
—	—	ff	3.91	—	—
FF	3.56	FF	3.56	3.56	(002)
ff	3.18	fff	3.18	3.18	(130)
	—		—		
fff	3.01	fff	3.01	3.01	(200) (022)
ff	2.96	fff	2.96	2.96	(112)
ff	2.90	ff	2.90	2.91	(210) (131)
f	2.80	f	2.80	2.80	(040)
f	2.65	f	2.65	2.65	(220)
	—		—		
m	2.60	m	2.60	—	—
F	2.49	mF	2.49	2.49	(221)
fff	2.38	fff	2.37	2.34-7	(003) (132)
m	2.20	m	2.20	2.21	(042) (103)
mF	2.13	Fm	2.13	2.13	(222)
	—		—		
f	1.81	f	1.81	1.82	(043) (321)
m	1.77	m	1.77	1.77-8	(330) (004)
f	1.59	f	1.59	1.59	(332)
f	1.55	f	1.55	1.55	(134)
ff	1.505	ff	1.503	1.505	(400) (044)
	—		—		
f	1.48	f	1.48	1.48	(224)
ff	1.45	ff	1.45	1.45	(420) (262)
ff	1.37	fff	1.37	1.37	(412) (431)
ff	1.30	fff	1.30	—	—

texture lamellaire réticulée, due à des assemblages de macles (110).

Le gisement de Mollau a fourni de jolis cristaux atteignant 1 mm. Ils sont aplatis sur *p*

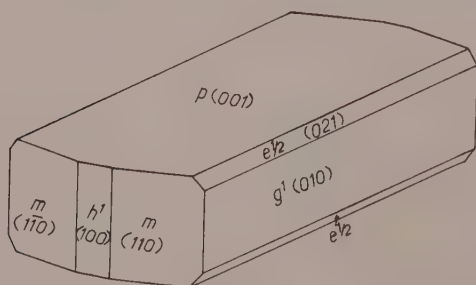


FIG. 1. — Cristal de langite de Mollau.

(001) et un peu allongés suivant l'axe pg^1 (fig. 1). Les faces *m* (110) et g^1 (001) sont bien développées tandis que h^1 (100) et $e\ 1/2$ (021) sont étroites. Ainsi, lorsque l'allongement est peu sensible, le contour du cristal est pseudo-hexagonal (angle *mm* de $56^\circ 16'$).

La macle *m* (110) est très fréquente. Elle donne des assemblages pseudo-hexagonaux ou étoilés (fig. 2) et aussi des édifices complexes comme des croûtes réticulées. En lame mince, on observe très souvent, même à l'intérieur de cristaux paraissant simples, des lamelles de macles polysynthétiques. La macle s'accompagne souvent d'un inégal développement des faces *m* (110) et les cristaux prennent une allure monoclinique.

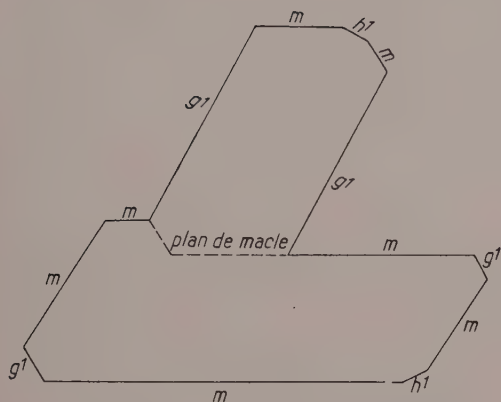


FIG. 2. — Exemple de macle (110) de langite.

Propriétés physiques.

Clivage (001) net, (010) difficile. Couleur bleu foncé à reflets verdâtres, bleu-vert, vert d'eau. Poussière vert jaunâtre clair. Éclat vitreux à micacé, terne pour les enduits. Translucide. Dureté = 3. Densité = $3,31 \pm 0,01$ (mesurée par immersion dans l'iodure de méthylène); calculée = 3,26.

Propriétés optiques.

Biaxe négatif. Faiblement pléochroïque. $2V$ de l'ordre de 70° . Les lamelles de clivage (001) montrent que la bissectrice aiguë np et les traces des axes optiques sont un peu en dehors du champ du microscope

$$\begin{aligned} ng \text{ sur } a &= \text{Bleu ciel} \geq 1,71 \\ nm \text{ sur } b &= \text{Bleu-vert} \approx 1,70 \\ np \text{ sur } c &= \text{Bleu pâle} \approx 1,65 \end{aligned}$$

Ce qui correspond sensiblement aux mesures de Meixner (1941) sur des langites de Cornouailles, vérifiées goniométriquement.

Propriétés chimiques.

L'analyse qualitative montre comme éléments dosables : SO_4^{--} , Cu^{++} et H_2O . L'analyse spectrographique donne des traces de Fe, Mg, Al, Ca et K, dues sans doute aux impuretés de la gangue limonitique.

Une analyse a été effectuée sur 120 mg de langite de Mollau, triée à la main et purifiée par séparation magnétique.

SO_3	15,9	199
CuO	63,3	797
H_2O^+	14,2	789
H_2O^-	3,7	
(ins. $\text{NO}_3\text{H } 1/5$).....	2,4	
	<u>99,5</u>	

D'où la formule : $(\text{SO}_4)_x \text{Cu}_4(\text{OH})_6 \text{H}_2\text{O}$,

qui confirme celle proposée par Maskelyne et Pisani (1864). D'après la densité, il y a deux molécules par maille élémentaire.

Description des gisements.

I. — Framont-Grandfontaine (Bas-Rhin).

Ces anciennes mines de fer ont fait l'objet depuis plus d'un siècle de diverses études minéralogiques, en particulier sur la scheelite et la phénacite. Ce sont des gîtes pyrométasomatiques d'hématite, pyrite et magnétite, en relation avec des lentilles de grenatites et de tactites, associées à des formations calcaréodolomitiques du complexe dévono-dinantien de la haute vallée de la Bruche.

De petits amas cuivreux (bornite et chalcoppyrite) existaient çà et là dans le fer, et divers sulfates ont été signalés (chalcantinite, mélantérite, copiapite et pisanite).

La langite a été découverte en un point de la galerie principale de la mine de Grandfontaine (dite aussi des Minières) tapissant le parement droit de la branche sud-ouest, à 130 m de l'entrée et à une dizaine de mètres du croisement. C'est une formation récente déposée par l'eau d'infiltration sur la roche tactitique constituant ici le mur de l'amas ferrifère. Elle se trouve seule sur de la limonite.

II. — Mollau (Haut-Rhin).

Le deuxième gisement se trouve dans la partie méridionale du massif vosgien au milieu du petit district filonien d'Urbes, exploité pour le cuivre surtout aux XVII^{e} et XVIII^{e} siècles.

A Mollau, trois filons nord-nord-est, sud-sud-ouest, à pendage variable, subparallèles, encaissés dans les schistes viséens, ont été explorés par une série de puits et galeries dont la plupart sont encore accessibles.

La caisse filonienne, de 1 m de puissance moyenne, est formée de quartz blanc massif comportant çà et là de petites lentilles ou rubans très peu développés de chalcoppyrite; on note une légère cémentation en chalcocite et une

oxydation peu poussée en cuprite et ziegelerz.

Les sulfates (langite et brochantite) ont été rencontrés dans le filon occidental, au parement gauche de la galerie moyenne, cote 550, à 80 m de l'entrée ; on observe en couronne un filet de

chalcopyrite, de 1 à 3 cm de puissance visible sur 1 m d'allongement, et, en dessous, au mur du filon, une surface de 1 m² environ de schistes tapissés de cristaux de langite (avec quelques géodes à brochantite).

BIBLIOGRAPHIE

MASKELYNE (1864). — *Philos. Mag.*, G. B., 27, 316.

MASKELYNE (1865). — *Philos. Mag.*, G. B., 29, 473.

MEIXNER (1941). — *Zbl. Miner., Geol. Pal.*, Dtsch., 11.

PALACHE, C., BERMAN, H. et FRONDEL, C. (1951). — *Dana's System of Mineralogy*, J. Wiley, New York, 2, 583-5.

PISANI (1864). — *C. R. Acad. Sci.*, 59, p. 633.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.

(1958). LXXXI, 260-3.

Sur la bustamite d'Aïn Sedma (Kabylie de Collo, Algérie)

PAR J. BOLFA et R. KERN,

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de Nancy.

Sommaire. — L'étude au moyen des rayons X de la bustamite d'Aïn Sedma montre qu'elle doit être rattachée à la série diopside-hédenbergite.

Des minéraux classés sous le même nom et provenant de l'île d'Elbe et de Campiglia se révèlent être identiques à la « bustamite » d'Aïn Sedma.

L'un de nous (J. Bolfa, 1948), au cours de l'étude des anciennes mines d'Aïn Sedma (Algérie), a rattaché à la *bustamite* un minéral verdâtre formant souvent des masses lamellaires ou fibro-lamellaires et essentiellement lié à la minéralisation du gisement (association magnétite-pyrite-oligiste).

Les critères de cette identification furent les suivants :

1) Analogie des faciès et des propriétés optiques de ce minéral avec celui décrit par L. Gentil (1894), appelé par cet auteur *bustamite*, provenant de la région située au Nord du gisement (cap Bougaroun) et celui étudié par M. Roubault (1934) provenant également de la région d'Aïn Sedma.

2) Analogie de la composition chimique avec

les mêmes échantillons et en particulier avec celui décrit par M. Roubault.

La *bustamite* d'après ces auteurs était une variété de rhodonite dont la proportion de CaO est comprise entre 9 % et 29 %. Nous avons repris l'étude de ce minéral et en particulier l'étude roentgenographique dans le but :

a) de vérifier son identité avec les échantillons prélevés par M. Roubault dans la même région rattachés à la même espèce et ceux provenant de l'île d'Elbe et de Campiglia Maritima (Toscane) qui présentent les mêmes analogies avec notre minéral ;

b) de déterminer à quel type de silicate en chaînes de tétraèdres doit être rattaché le minéral. En l'occurrence type pyroxène $MM'(SiO_3)_2$, au type wollastonite $M_3(SiO_3)_3$, ou

au type rhodonite $M_5 (SiO_3)_5$ d'après Thilo, Liebau (1956), voir figure 1.

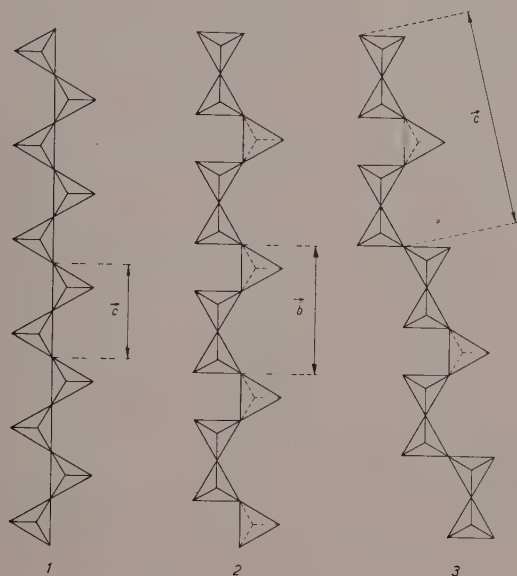


FIG. 1. — Chaînes de tétraèdres dans les types pyroxène, wollastonite, rhodonite, d'après Thilo.

1 : $[M_2(SiO_3)_2]_\infty$, type pyroxène ; 2 : $[M_3(SiO_3)_3]_\infty$, type wollastonite ; 3 : $[M_5(SiO_3)_5]_\infty$, type rhodonite.

Les analyses chimiques des minéraux étudiés sont très voisines. Voici, à titre d'exemple, l'analyse de celui d'Aïn Sedma (J. B. 1948)

SiO ₂	50,0 %	MnO....	1,3 %
Al ₂ O ₃	1,1 %	MgO....	10,5 %
Fe ₂ O ₃	2,8 %	CaO....	18,7 %
FeO.....	12,4 %	Na ₂ O...	0,31 %

Nous avons réalisé des diagrammes Debye et Scherrer ⁽¹⁾ avec anticathode de fer, filtre de manganèse, sur un des échantillons de la mine d'Aïn Sedma et sur celui de la même région de la collection M. Roubaud.

Ces deux échantillons ont la même composition chimique. Les diagrammes D. S. sont rigoureusement les mêmes (col. 1, tableau I).

Un diagramme D. S. effectué sur un échantillon provenant de l'île d'Elbe (Monte Fico) donne un résultat pratiquement identique (col. 2, tableau I). D'autres clichés D. S. faits

sur deux échantillons provenant de Campiglia ⁽¹⁾ se révèlent être identiques aux précédents. Ces deux échantillons inventoriés sous le nom de bustamite ont des teneurs respectives en MnO de 3,6 et 25 % ; leurs teneurs en FeO sont respectivement de 15,1 % et 1,6 %. Par conséquent ces minéraux de provenance différente, mais se trouvant dans des conditions de gisement voisines, doivent être rattachés à la même espèce. Ces radiogrammes sont très différents de ceux donnés par la bustamite (Fichier A. S. T. M.) (col. 3, tableau I) et par la rhodonite de Franklin-Furnace (col. 4, tableau I) que nous avons enregistrée.

La bustamite étant rattachée par beaucoup d'auteurs (Tilley 1946, Ramdohr 1954, Strunz 1957) au type structural wollastonite, nous avons réalisé le diagramme d'une wollastonite provenant de Auerbach (Odenwald-Allemagne) prélevée sur le gisement par l'un de nous (J. B.). Les équidistances et les intensités sont différentes de celles données par les minéraux en étude (col. 5, tableau I).

Décrivant les associations minérales des gisements de l'île d'Elbe, Penta (1952) écrit (p. 280) « Le concentrazioni ferrifere (in vene, nuclei, lenti, ammassi, talvolta a guisa di filonistrati e di filoni-trasversali) in genere nettamente distinte dalle masse silicatiche, costituiscono il minerale quivi detto « minerale grigio ». Esse sono formate da magnétite (talora accompagnato da ematite ed inquinata qua e là di pirite) granulare ed a un silicato dal quale la prima appare come se fosse « cementata » ; tale silicato puo' essere un *pirosseno*, granato anfibolo asbestiforme... ». Le minéral d'Aïn Sedma donnant pratiquement le même diagramme D. S. que celui de l'île d'Elbe, nous avons pensé à le rattacher à un pyroxène et en particulier à la série diopside-hédenbergite.

Tilley (1946) a décrit des manganhédenbergites du gisement de manganèse de Treburland (Cornwall) dont la composition chimique est voisine de celle du minéral d'Aïn Sedma :

SiO ₂	48,79 %	MnO...	9,53 %
Al ₂ O ₃ ...	1,32 %	MgO...	5,56 %
FeO....	12,36 %	CaO....	21,35 %

Nous avons donc réalisé le radiogramme d'un diopside vert provenant d'Ampandrandava (Madagascar) de la collection P. Brenon de com-

(1) Aimablement prêtés, respectivement par le laboratoire de Minéralogie de Strasbourg et le Muséum d'Histoire Naturelle de Paris.

(1) en abrégé : D. S.

position chimique : SiO_2 : 52,0 % ; Al_2O_3 : 4,2 % ; FeO : 4,6 % ; MgO : 14,7 % ; CaO : 25,3 %.

Le diagramme est très voisin de celui du minéral en étude (col. 6, tableau I).

En conclusion, le minéral d'Aïn Sedma, celui de l'île d'Elbe, et celui de Campiglia doivent être rattachés à la série diopside-hedenbergite.

Étant donnée la teneur en FeO et en MnO nous les appellerons, suivant la terminologie de Tilley, des manganohedenbergites.

Les clichés de rayons X ont été effectués par M. R. Pynnaert, garçon de laboratoire ; nous l'en remercions sincèrement.

BIBLIOGRAPHIE

- BOLFA, J. (1948). — *Bull. Serv. Carte géol., Algérie*, 6, n° 1, 37.
 GENTIL, L. (1894). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 18, 319.
 GENTIL, L. (1895). — *Bull. Soc. franç. Minér.*, 19, 22.
 PENTA, F. (1952). — *Symposium Gis. fer Monde, XIX^e Congrès. Geol. Intern.*, 2, 247.
 RAMDOHR, P. (1954). — *Klock. Lehrb. Min.*, Dtsch., Stuttgart, 559.
 ROUBAULT, M. (1934). — *Bull. Serv. Carte géol., Algérie*, 2, n° 10, 22.
 STRUNZ, H. (1957). — *Miner. Tabellen.*, Dtsch. Akad. Verlag., 298.
 TILLEY, C. E. (1946). — *Min. Mag.*, G. B., 27, 236.
 THILO, LIEBAU, DORNBERGER-SCHIFF (1956). — *Naturwissenschaften*, Dtsch., 43, 178.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
 (1958). LXXXI, 263-6.

Contribution à l'étude des accolements réguliers des feldspaths potassiques et des plagioclases

PAR R. KERN ET R. GINDT.

Institut de Minéralogie et Cristallographie de Nancy.

Sommaire. — On étudie l'épitaixie d'un plagioclase sur le microcline ; deux lois d'épitaixie sont mises en évidence ; elles ont lieu sur (001) et (010) du microcline avec la direction [100] en commun entre microcline et plagioclase. On donne une interprétation structurale de la deuxième épitaixie basée sur la quasi-continuité des trames tridimensionnelles Si-Al-O.

Les accolements réguliers des feldspaths potassiques et des feldspaths calcosodiques sont bien connus des pétrographes. Qu'il s'agisse de dépôts réguliers de cristaux d'une espèce A comme l'albite sur les faces d'un cristal B d'orthose ou de microcline, ou de périmorphoses de ces deux espèces ou de ségrégations connues sous le nom de perthites, micropertites ou de cryptopertites, on a toujours à faire au même phénomène cristallographique. En effet, ces accolements réguliers

sont tout simplement des croissances parallèles des espèces A et B. Les réseaux périodes des deux cristaux se trouvent en prolongement approché ; vu la similitude étroite en forme et en dimension de ces deux réseaux, Friedel place ces accolements dans le cadre des épitaixies tripériodiques. En tout cas on peut les considérer comme de simples continuations de croissance de l'espèce A sur l'espèce B. Celles-ci seraient d'autant plus plausibles que les structures atomiques de ces deux espèces sont

pratiquement identiques quant à leur squelette silicaté.

A notre connaissance il n'a pas été signalé jusqu'à présent d'épitaixie à proprement parler de feldspaths potassiques et calcosodiques. Nous entendons par là l'accolement régulier de deux feldspaths ayant en commun simplement deux plans réticulaires ($h_1 k_1 l_1$) et ($h_2 k_2 l_2$) et dans leur plan de contact une concordance soit de deux rangées (épitaixies dipériodiques) soit d'une seule rangée (épitaixie monopériodique).

L'occasion s'est présentée à nous de pouvoir étudier un échantillon de granite, recueilli par M. Sadran dans la Sierra Del Guaderrama près de la route entre Madrid et Burgos. Cet échantillon formé de cavités pegmatitiques contenait des cristaux de 2 à 3 cm d'un feldspath potassique, des cristaux d'environ de 2 à 3 mm d'un plagioclase et des cristaux de stilbite.

L'étude optique et le diagramme de poudre nous a montré que le feldspath potassique est du *microcline*; les cristaux ont une allure isométrique et portent les formes $\{001\}$, $\{00\bar{1}\}$, $\{201\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$.

Le plagioclase est presque de l'albite pure (6 Ab + 1 An); il a été identifié par ses angles d'extinction et son diagramme de poudre. Nous avons affaire à de l'albite de basse température d'après l'étude de l'écart angulaire $\Delta(2\theta) = 1^\circ 10'$, des raies 131 et 131, mesuré au comparateur sur un cliché de 240 mm Seemann Bohling par transmission symétrique (CuK α). Voir Tuttle et Bowen (1950) et Mackenzie (1957).

Tous les cristaux d'albite sont déposés régulièrement sur le microcline et, fait curieux, *seules les faces $\{001\}$ et $\{010\}$ de ce dernier minéral sont porteuses d'albite*. L'albite est aplatie suivant la face (001) et affecte d'après les mesures goniométriques les formes $\{001\}$, $\{201\}$, $\{010\}$ et $\{021\}$; elle est toujours maclée d'une façon répétée suivant la loi de l'albite (010).

La *stilbite* par contre, reconnue par ses formes, sa macle de la morvénite et son diagramme de poudre, se trouve déposée sur toutes les faces du microcline sans montrer toutefois une orientation régulière. Notons que le dépôt de stilbite est contemporain de celui de l'albite puisqu'on ne trouve jamais de cristaux de stilbite déposés sur l'albite et vice versa; ceci corrobore bien notre détermination de l'albite comme une phase de basse température.

L'étude des accolements réguliers d'albite sur le microcline a été établie par l'étude des formes, des clivages et des diagrammes de

cristal tournant. La figure 1 et le tableau indiquent les deux orientations :

MICROCLINE		ALBITE	
I	$\begin{Bmatrix} (001) \\ [100] \end{Bmatrix}$	parallèle à	$\begin{Bmatrix} (001) \\ [100] \end{Bmatrix}$
II	$\begin{Bmatrix} (010) \\ [100] \end{Bmatrix}$	parallèle à	$\begin{Bmatrix} (001) \\ [100] \end{Bmatrix}$

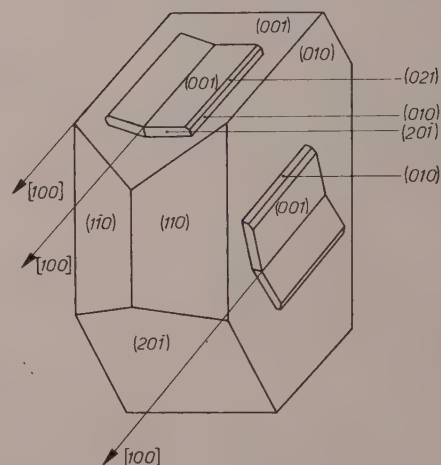


FIG. 1. — Cristaux d'albite en épitaixie sur le microcline.

La direction $[100]$ est le seul élément commun aux deux orientations; le plan d'accolement de l'albite est toujours (001), celui du microcline (001) ou (010).

La première orientation est une simple continuation de croissance telle qu'elle est connue et comme nous l'avons signalé plus haut; le réseau du microcline est en prolongement approché de celui de l'albite. La deuxième orientation met en regard les faces (010) et (001) des deux espèces et la seule rangée commune aux deux espèces dans le plan de contact est $[100]$ avec une discordance paramétrique de 5 %. Dans ce plan aucune autre rangée du support et du dépôt ne vient en recouvrement angulaire et paramétrique, ce qui permet de qualifier cette épitaixie de monopériodique.

La deuxième orientation est imprévisible de prime abord du point de vue réticulaire; on s'attendrait plutôt à un accolement parallèle, avec les faces (010) comme faces de contact. L'étude structurale de l'épitaixie II peut cepen-

dant nous faire saisir la raison de son existence.

Du point de vue structural, les feldspaths qui nous intéressent possèdent tous les deux une direction de chaînes de liaisons fortes suivant $[100]$ et ne faisant intervenir que les liaisons du squelette silicaté ; voir par exemple le dessin indiqué par Strunz (1957). Deux chaînes voisines possèdent en commun un certain nombre d'atomes d'oxygène assurant la liaison entre les chaînes, les cations servant également à la consolidation de l'édifice en faisant régner l'électroneutralité.

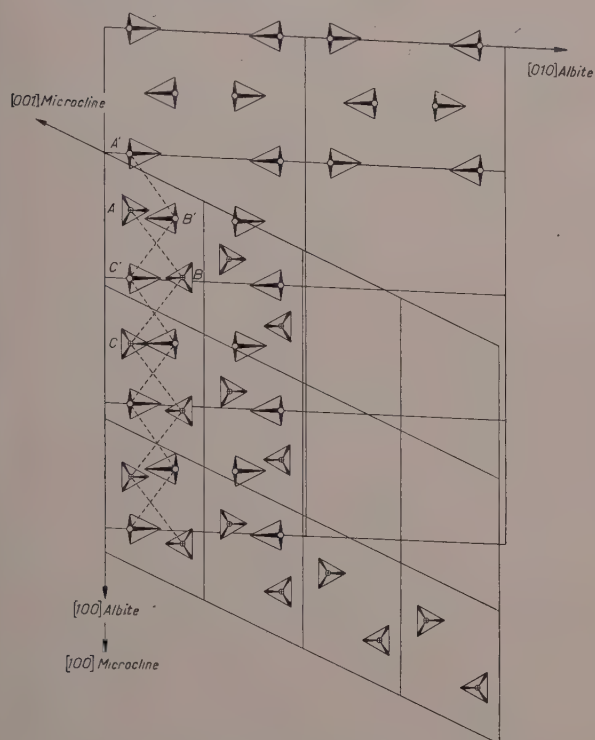


FIG. 2. — Interprétation structurale de l'épitaxie.

Dans la partie du haut de la figure 2, on a projeté des atomes d'oxygène, figurés par des cercles, sommets des tétraèdres pointant vers le haut et qui assurent les liaisons avec la chaîne qui se trouverait immédiatement au-dessus dans le cristal. La projection est relative à (001) de l'albite ; elle est faite parallèlement à $[001]$. La partie en bas à droite de la figure 2 représente cette fois-ci les atomes d'oxygène extérieurs de la face (010) du microcline ; ces atomes sont figurés par des croix ; les tétraèdres pointent vers le bas et la projection est faite parallèlement à (010) . Les deux projections

(010) du microcline et (001) de l'albite sont superposées de telle manière que la direction $[100]$ d'une espèce se trouve être parallèle à $[100]$ de l'autre. On voit qu'il suffit de faire subir à une des projections une translation AA' dans le plan du papier pour que les atomes d'oxygène figurés par des cercles et des croix viennent en recouvrements rapprochés. En effet on a :

$$\begin{aligned} A'B' - AB &= -0,5 \text{ \AA} \\ B'C' - BC &= -0,5 \text{ \AA} \\ \text{et } A'B' \wedge AB &= 6^\circ \\ B'C' \wedge BC &= 5,5^\circ. \end{aligned}$$

Durant la croissance épitaxique d'un germe d'albite sur le microcline, les atomes d'oxygène A et B peuvent donc se substituer à ceux de A' et B'. La trame silicatée parcourt alors le cristal d'albite et de microcline sans qu'aucune liaison ne soit restée non saturée. Dans la couche de passage d'un cristal à l'autre l'ensemble des tétraèdres d'oxygène ont tous leurs sommets en commun, ce qui est une condition de stabilité dans un tectosilicate. D'ailleurs les angles Si — O — Si dans la couche de passage sont du même ordre de grandeur que ceux que l'on trouve dans une structure de feldspath. L'interprétation structurale de cette épitaxie, épitaxie peu probable du point de vue réticulaire, la rend plausible. C'est dans ce sens que R. Hocart et J. C. Monier ont traité un certain nombre de ces épitaxies.

Notons bien que l'on n'observe pas l'épitaxie II définie ainsi : microcline (010) parallèle à (001) avec $[100]$ microcline antiparallèle à $[100]$ de l'albite. L'interprétation structurale explique ce fait, car en posant les deux projections de la figure 2 tel que le sens positif de la rangée $[100]$ de l'albite se trouve suivant le sens négatif de la rangée $[100]$ du microcline on n'obtient aucun recouvrement des atomes d'oxygène.

Un fait curieux inexpliqué resterait à être analysé de plus près tant du point de vue observation que du point de vue théorique. L'épitaxie I étant une simple continuation de croissance de l'albite sur (100) du microcline, nous n'avons jamais observé cette même continuation de croissance sur (010) du microcline. De même pour l'épitaxie II qui se fait sur (010) du microcline, nous n'avons pas observé, ce qui semblerait équivalent, l'accolement (001) microcline sur (010) de l'albite avec les rangées $[100]$ des deux espèces en po-

sition parallèle. Peut-être la considération de la position des cations pourrait nous amener à entrevoir ce phénomène. Pour le moment l'étude de nouveaux échantillons serait fructueuse.

Nous tenons à remercier notre collègue J. Bolfa pour les discussions que nous avons eues et M. R. Pynnaert, garçon de laboratoire, pour l'exécution des diagrammes de rayons X.

BIBLIOGRAPHIE

- FRIEDEL, G. (1926). — *Leçons de cristallographie*, Berger-Levrault.
 HOCART, R. et MONIER, J.-C. (1954). — *C.R. Acad. Sci.*, Paris, 239, 357.
 MONIER, J.-C. (1954). — Thèse, Paris.
 SCOTT MAKENZIE, W. M. (1957). — *Amer. J. Sci.*, 225, 481.
 STRUNZ, H. (1957). — *Mineralogische Tabellen*, 72, Berlin.
 TUTTLE et BOWEN (1950). — *J. Geol.*, U. S. A., 58, 572.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
 (1958). LXXXI, 266-73.

Étude des macles du nitrure d'aluminium. Interprétation causale

PAR R. GINDT ET R. KERN,

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy.

Sommaire. — La morphologie du nitrure d'aluminium est étudiée ainsi que deux de ses macles, l'une par contact (plan de macle $10\bar{1}3$) l'autre par pénétration (plan de macle $10\bar{1}2$). On donne une interprétation causale de leur formation.

I. INTRODUCTION.

Dans un récent article de ce bulletin, H. Curien et R. Kern (1957) ont été amenés à étudier du point de vue causal la formation des macles de croissance. La distinction bien connue entre macles par *contact* et macles par *pénétration* a servi à ces auteurs de point de départ et leur a permis de se prononcer sur l'existence de l'élément important dans la formation des macles : le plan de composition originel ⁽¹⁾ (Hartman, 1956 ; Curien et Kern, 1958). Leur théorie générale d'un aspect géométrique permet de déterminer d'une manière quasi univoque cet élément.

Dans ce travail comportant l'étude des macles de AlN (type zincite) nous donnons un

exemple concret du mécanisme de formation d'une macle par pénétration et d'une macle par contact. Cet exposé peut donc être considéré comme une illustration de l'article cité ci-dessus. Cependant l'analyse est poussée plus loin : partant des données géométriques de H. Curien et R. Kern indispensables pour la compréhension des macles par pénétration, nous y adjoignons une interprétation structurale.

II. MORPHOLOGIE DE AlN.

Les cristaux de AlN étudiés sont des produits industriels formés à très haute température dans des conditions peu définies. Ils sont de deux provenances différentes :

Les premiers aimablement prêtés par M. R. Weil, appartiennent à la Collection de

(1) En abréviation : P.C.O.

Minéralogie de Strasbourg et sont le résultat d'une sublimation dans un four d'une ancienne verrerie de Dornach. Les cristaux de $1/10$ à $1/20$ de millimètre, vert foncé, sont tabulaires suivant $\{0001\}$. Les faces latérales sont le prisme $\{10\bar{1}0\}$ l'isocèloèdre $\{10\bar{1}1\}$. Ils affectent quelquefois la forme $\{10\bar{1}2\}$.

Les isocèloèdres ne sont pas dédoublés en formes positives et négatives comme on pourrait s'y attendre d'après la classe de symétrie 6 mm déterminée aux rayons X. Les formes extérieures de ces cristaux ne révèlent pas leur hémiedrie pyramidale. Souvent les cristaux sont maclés suivant deux lois que l'on étudiera plus loin.

Les cristaux de la seconde provenance, qui ont été mis à notre disposition par la Société Pechiney, sont seulement très légèrement colorés. Les cristaux de 1 à 5 mm sont très mal formés et portent à leur surface les signes d'une fusion superficielle. Ils sont tabulaires suivant $\{0001\}$ et présentent des dendrites allongées suivant les trois directions $[01.0]$. Nous n'avons jamais pu mettre avec certitude de macles en évidence.

Notons accessoirement que les cristaux de AlN que nous étudions appartiennent au type 2 H de la structure type ZnO. Des clichés de cristaux tournants fortement exposés n'ont jamais révélé de polytype comme cela est commun dans les espèces isotypes de SiC, ZnO, ZnS, CdS, etc.

Les cristaux de AlN décrits plus haut sont remarquables en ce sens qu'ils n'affectent pas les formes $1/2 \{10\bar{1}1\}$ et $1/2 \{10\bar{1}\bar{1}\}$ avec un développement différent (fig. 1).

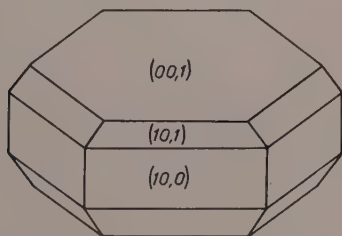


FIG. 1. — Morphologie du cristal de AlN ; le cristal ne révèle pas la symétrie de la classe 6 mm.

L'un de nous a déjà signalé cette particularité dans l'exemple du carborundum α et β , de NH_4F (Monier, Kern 1956) et fait des prévisions quant aux substances pouvant présenter cette propriété singulière.

Dans le cas du nitrure d'aluminium le développement égal de $1/2 \{10\bar{1}1\}$ et $1/2 \{10\bar{1}\bar{1}\}$ peut s'interpréter comme dans le cas de SiC et NH_4F par une énergie de fixation identique des particules sur ces deux faces malgré leur structure superficielle polaire ; les énergies de fixation sont, en effet, très voisines vu la différence très faible de polarisabilité des particules de Al et de N. Dans le cas de ZnO, ZnS, BeO, CdS il n'en est pas de même ; les différences de polarisabilité du cation et de l'anion sont importantes et il s'ensuit que leur morphologie révèle le caractère hémiedre de leur classe de symétrie (voir Monier, Kern, 1956).

III. ÉTUDE GÉOMÉTRIQUE DES MACLES DE AlN.

Les cristaux de AlN présentent deux types de macles ayant à peu près la même fréquence ; une première par contact et une seconde par pénétration. Les deux types de macles sont bien localisés en des endroits différents de l'échantillon, ce qui correspond certainement à des conditions de formation différentes.

III. 1. Macle par contact.

Les individus maclés par contact ont leur direction $[01.0]$ en commun et leurs axes sénaires font un angle de $116^\circ 40' \pm 20'$: fig. 2.

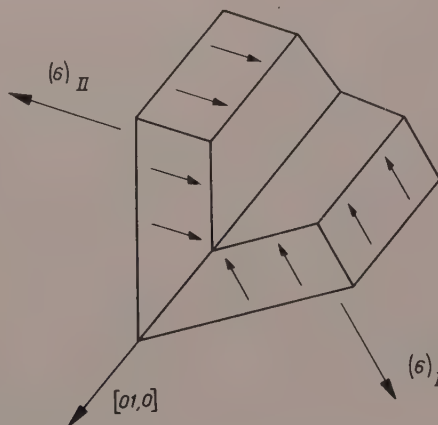


FIG. 2. — Macle par contact $(10\bar{1}\bar{3})$ du nitrure d'aluminium.

Les réseaux périodes des deux individus admettent le plan $(10\bar{1}\bar{3})$ comme plan de macle. Le calcul avec $c/a = 1,600$, indique que les axes $[00.1]_I$ et $[00.1]_{II}$ des deux individus font

de part et d'autre de $(10\bar{1}3)$ un angle de $58^{\circ}22'$, ce qui donne un angle calculé de $116^{\circ}44'$, en excellent accord avec les valeurs mesurées.

Le plan $(10\bar{1}3)$ est également plan de symétrie pour les structures des deux individus. C'est ce que mettent en évidence des figures de corrosion, pratiquées sur les faces du prisme à l'aide d'une attaque de quelques secondes dans un bain fondu de Na_2CO_3 dont le point de fusion a été abaissé par une addition de NaHSO_4 . D'après la classification de Friedel, la macle est du type pseudosymétrie (pseudoméridrie réticulaire) avec comme plan de macle $(10\bar{1}3)$. La rangée $[2\bar{1}.2]$ est pseudonormale au plan $(10\bar{1}3)$ et détermine une obliquité de $3^{\circ}13'$. La maille pseudo-commune aux deux individus est basée sur les rangées $[2\bar{1}.2]$, $[01.0]$ et $[31.1]$; elle est multiple d'ordre huit. L'indice de macle 8 et l'obliquité élevée pourrait faire supposer qu'il s'agit d'une macle peu commune. Cependant cette même loi de macle se retrouve dans ZnO d'après Cesaro (1895). L'interprétation structurale figurant plus loin la rend cependant tout à fait plausible.

III. 2. Macle par pénétration.

Dans la macle par pénétration figure 3, les deux individus ont à nouveau la rangée $[0\bar{1}.0]$ commune. Les axes sénaires font cette fois angle de $94^{\circ}30' \pm 30'$.

Les réseaux périodes des deux individus se déduisent l'un de l'autre par un plan de symétrie $(10\bar{1}2)$. Le calcul avec $c/a = 1,600$ montre que l'angle des deux axes sénaires est $94^{\circ}32'$, valeur en excellent accord avec les résultats de mesure.

La macle se classe dans le type pseudoméridrie réticulaire. La rangée pseudonormale à $(10\bar{1}2)$ est $[2\bar{1}.1]$ avec une obliquité de $4^{\circ}23'$. La maille pseudo-commune est basée sur les vecteurs $[2\bar{1}.1]$, $[01.0]$ et $[21.1]$; elle est multiple d'ordre quatre.

Les figures de corrosion nous révèlent après attaque que $(10\bar{1}2)$ n'est cependant pas plan de symétrie pour les structures des deux individus; $(10\bar{1}2)$ l'est seulement pour les deux réseaux périodes. La figure 3 indique les sens des axes polaires.

Du point de vue structural la seule manière de définir cette macle en respectant le sens des axes polaires est de prendre $(10\bar{1}2)$ comme plan de symétrie des réseaux périodes mais de placer dans le plan de macle la face $(10\bar{1}2)$ de l'individu I en regard avec la face $(\bar{1}012)$ de l'individu II.

Cette même loi de macle avec $(10\bar{1}2)$ comme plan de symétrie a été signalée par Cesaro (1895)

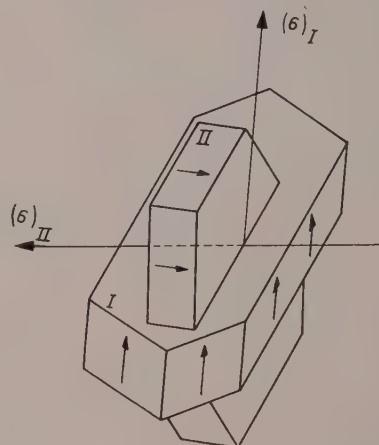


FIG. 3.
Macle par pénétration $(10\bar{1}2)$ du niture d'aluminium.

sur ZnO ; cet auteur n'a cependant pas précisé les sens des axes polaires.

IV. ÉTUDE CAUSALE DES MACLES DE AlN .

IV. 1. Étude géométrique.

Suivant les considérations de Hartman (1953) une macle de croissance se forme chaque fois qu'un germe à deux dimensions se place en position aberrante (mais non quelconque!) sur une face d'un cristal en voie de croissance. Un tel défaut d'empilement se produit sur une face (appelée alors plan de composition originel de la macle, P. C. O.), par exemple, lorsque la croissance est catastrophique. Voir Buerger (1945).

Suivant la nature géométrique du P. C. O. il arrive de deux choses l'une: (voir Curien, Kern, 1957).

1) Si le P. C. O. est plan de macle, il se produit une macle par contact.

En effet, le P. C. O. bissecte alors les faces adjacentes des deux individus; celles-ci appartenant deux à deux à des formes de même nom (hkl) , les modules de leurs vecteurs vitesse de croissance sont identiques; les intersections de toutes les faces adjacentes se trouvent de ce fait situées dans un plan parallèle au P. C. O. et ceci durant la croissance des deux individus.

La figure 4 montre la formation de la macle par contact de AlN avec $(10\bar{1}\bar{3})$ comme plan de macle et aussi comme P. C. O. On voit que le P. C. O. se conserve durant la croissance.

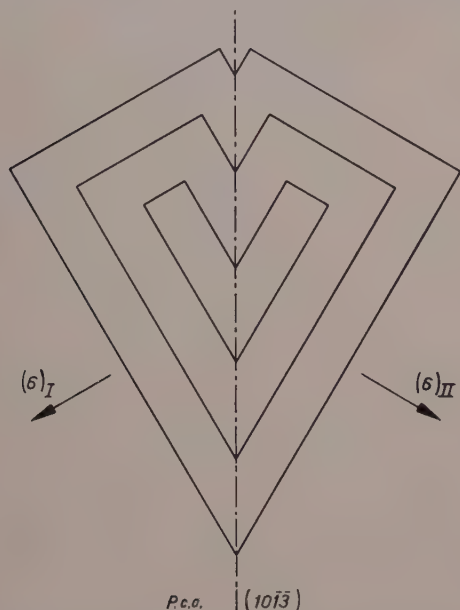


FIG. 4. — Formation d'une macle par contact ; le plan de composition se conserve durant la croissance.

2) Si le P. C. O. n'est pas plan de symétrie pour les deux individus, il se forme une macle par pénétration.

En effet, le P. C. O. ne bissecte alors pas les faces adjacentes des deux individus. Durant leur croissance les rangées d'intersection des faces se trouvant de part et d'autre du P. C. O.

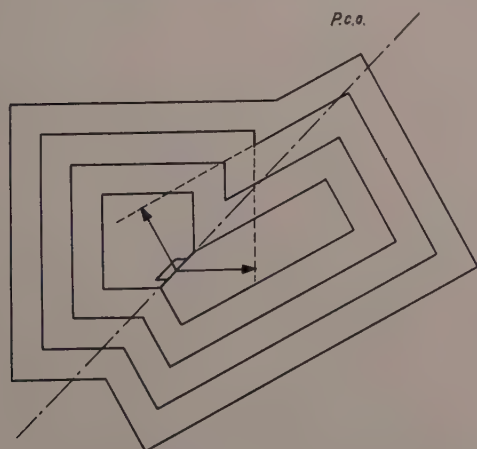


FIG. 5. — Formation d'une macle par pénétration ; le plan de composition disparaît durant la croissance.

s'en écartent progressivement. La figure 5 montre ce cas.

L'ensemble des rangées d'intersection des faces adjacentes des deux individus ne se trouve donc pas dans un même plan ; les deux individus se contournent, le P. C. O. disparaît durant la croissance.

Dans le cas de la macle par pénétration de AlN, plan de macle $(10\bar{1}\bar{2})$ le P. C. O. est donné (voir Curien, Kern) par son vecteur de l'espace réciproque $[hkl]^+$ d'après la relation : $[hkl]^+ = m [10.\bar{2}]^+ + n [\bar{1}2.0]^+$, m et n étant des entiers quelconques.

Une série de P. C. O. géométriquement variables et de complication croissante sont : $(\bar{1}2.0)$, $(01.\bar{1})$, $(\bar{1}4.2)$, $(12.\bar{4})$, $(\bar{1}3.\bar{1})$, $(\bar{1}6.\bar{4})$, etc... Un P. C. O. devant être une face possible durant la croissance du cristal original, il ne reste dans la série que le plan $(01.\bar{1})$. Nous considérons donc que le P. C. O. est $(01.\bar{1})$. L'intersection de ce plan $(01.\bar{1})$ avec le plan de macle $(10.\bar{2})$ est une rangée $[21.1]$ qui est axe binaire de macle ; cet élément est équivalent au plan de macle $(10.\bar{2})$ pour les opérations des réseaux. (Ne pas confondre avec la rangée $[\bar{2}\bar{1}.1]$ pseudonormale au plan de macle $(10\bar{1}\bar{2})$). Pour restituer la macle par pénétration de AlN il suffit donc de partir de deux cristaux présentant deux faces $(01.\bar{1})$ et $(0\bar{1}.1)$, de superposer les deux individus suivant ces plans et de mettre en commun leurs rangées $[21.1]$.

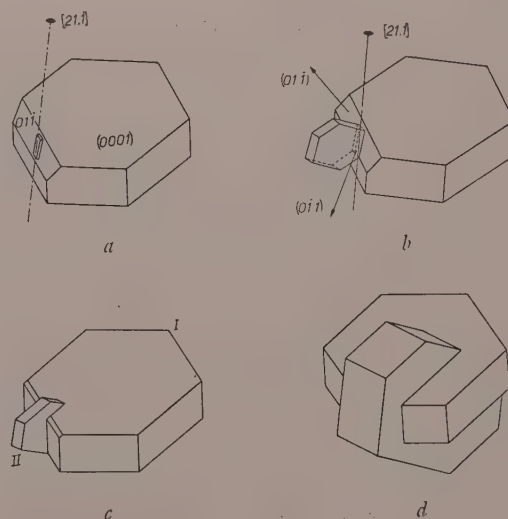


FIG. 6. — a, b, c, d, étapes successives de la macle par pénétration du nitrure d'aluminium. Le germe à deux dimensions s'étant déposé en position de macle sur le plan de composition originel, différent du plan de macle, les deux individus se contournent lors de leur croissance concomitante.

Imaginons donc un cristal de AlN présentant durant sa croissance une face $(01\bar{1})$ sur laquelle se fixe un germe à deux dimensions en défaut d'empilement comme nous l'avons indiqué immédiatement plus haut. Fig. 6 *a*.

Le germe à deux dimensions se développe sur le P. C. O. Fig. 6 *b*. Durant un stade ultérieur de la croissance les rangées d'intersection des deux individus s'écartent du P. C. O. ; comme nous l'avons montré dans la figure 5 ; il en résulte les figures 6 *c*, 6 *d*.

Le P. C. O. a disparu durant la croissance, les deux individus se sont contournés ; le résultat final de la figure 6 *d* est appelé, improprement, macle par pénétration.

IV. 2. Étude structurale.

L'interprétation structurale des macles a pour but de montrer qu'un germe à deux dimensions, en position de macle sur le P. C. O. du cristal initial, donne un agencement des atomes structuralement plausible. Jusqu'à présent les auteurs se sont bornés à l'interprétation des macles de contact (voir p. ex. Bragg) puisque pour ces macles seules, le choix du P. C. O. ne posait aucun problème. Nous étudierons donc la macle par contact de AlN mais en plus celle par pénétration à la lumière de l'étude géométrique, IV. 1.

IV. 2. 1. *Macle par contact.*

Le P. C. O. de la macle de contact est $(10\bar{1}\bar{3})$. La figure 7 donne la projection de la structure de AlN sur un plan du prisme de seconde espèce $(\bar{1}2\bar{1}0)$. Les atomes de Al et N sont représentés respectivement par des cercles et des croix. Les liaisons entre deux atomes Al et N, premiers voisins sont représentés par des segments de droites. La présence de deux segments en biseau entre deux symboles différents indique que l'atome situé vers la pointe du biseau est lié à deux atomes de part et d'autre du plan de projection et se superposant en projection.

Avant de voir les relations structurales entre le germe à deux dimensions et le P. C. O., il s'agit de représenter la limite de séparation d'une face $(10\bar{1}\bar{3})$ P. C. O. La structure superficielle stable d'une telle face est obtenue lorsque son énergie potentielle est minimale. En supposant que dans le composé homopolaire AlN les liaisons importantes sont celles régnant

entre premiers voisins Al et N, on obtient une face d'énergie minimale lorsque la fixation d'une particule nouvelle réalise avec cette face des liaisons entre premiers voisins inférieures à deux unités. (L'énergie du demi-cristal, au sens de Kossel et Stranski, est égale à deux unités de liaison entre proches voisins dans la structure de AlN.)

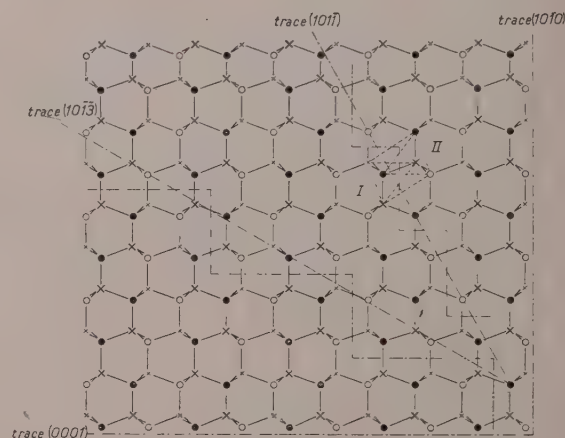


FIG. 7. — Projection de la structure de AlN sur $(\bar{1}2\bar{1}0)$; les structures superficielles des faces (0001) , $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}\bar{3})$, $(10\bar{1}\bar{1})$ sont figurées en traits discontinus ; les deux dernières ont un profil d'énergie minimale suivant des marches d'escaliers.

La figure montre une telle situation pour une face (0001) , une face $(10\bar{1}0)$, et la face $(10\bar{1}\bar{1})$; la fixation d'une nouvelle particule ne réaliserait qu'une seule liaison avec ses premiers voisins en se posant sur une telle face.

On vérifie aisément que le profil d'énergie minimale pour la face $(10\bar{1}\bar{3})$ du cristal supposé en bas à gauche de la figure est marqué par la ligne brisée. La direction moyenne de la ligne constitue la trace de $(10\bar{1}\bar{3})$ avec le plan de projection.

Notons que la face $(10\bar{1}\bar{3})$ est constituée à l'échelle atomique d'une succession périodique de facettes (0001) et $(10\bar{1}0)$. Dans le langage des travaux de Stranski cette face est appelée « Gleichförmig Unvollständige Fläche » par opposition avec les faces (0001) et $(10\bar{1}0)$ dite « Gleichförmige Flächen ». Voir Honigmann (1958). Dans celui d'Hartman (1953) les faces (0001) , $(10\bar{1}0)$ sont dites du type F (flat faces) et la face $(10\bar{1}\bar{3})$ est appelée S (stepped faces).

Déposons maintenant sur le P. C. O. un germe en position de macle. L'opération de symétrie par rapport à $(10\bar{1}\bar{3})$ est réalisée dans la figure 8,

le cristal initial étant situé en bas à gauche, le cristal déposé en haut à droite.

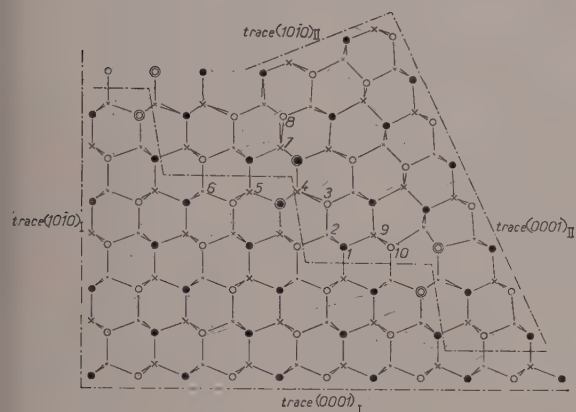


FIG. 8. — Schéma structural de la macle par contact de AlN ; les seuls atomes en position aberrante sont entourés par de grands cercles.

On voit que dans la couche de passage d'un individu à l'autre, l'agencement des tétraèdres AlN₄ et NAl₄ se fait toujours par les sommets comme dans la structure normale de AlN. Cependant il existe pour chaque marche d'escalier (step) deux atomes marqués d'un cercle qui ne sont pas entourés tétraédriquement mais seulement par trois voisins. Ce sont ces agencements aberrants qui confèrent au germe en position de macle une énergie différente que celle qu'il posséderait en position cristalline.

La formation de cette macle par contact peut être imaginée suivant le processus suivant :

Supposons que des particules se déposent sur le cristal situé à gauche et limité par la face stable (10 $\bar{1}$ 3).

1) La particule notée 1 se fixe en réalisant une liaison avec la face. Elle se trouve en position normale (cette position se déduit par translation de $a\sqrt{3}$ à partir d'un même atome situé dans le cristal à gauche).

Ensuite il se dépose, la particule 2 réalisant 2 liaisons, puis la particule 3 réalisant une liaison. Ces particules sont en des positions normales de la structure cristalline.

2) La particule 4, par contre, qui suit les trois précédentes se fixe à la même cote que la particule 5 ; elle est donc en position *aberrante*. Sa place normale serait identique à la translation $a\sqrt{3}$ près, à celle de la particule 6.

3) Le seul défaut d'empilement nécessaire est celui dû à la particule 4. On a créé ainsi

deux tétraèdres dont les particules centrales sont 5 et 4. Ces tétraèdres sont agencés par leur sommet suivant la figure 9 a.

La croissance du cristal se continue normalement à partir de ce moment mais en position de macle, sur les deux tétraèdres de la figure 9 a se fixent par exemple de nouvelles particules 7 et 8 pour former l'agencement indiqué dans la figure 9 b.

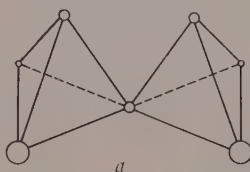
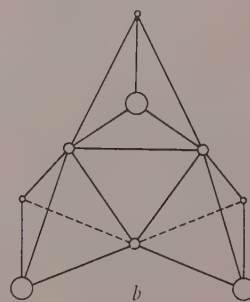


FIG. 9. — a, b, agencement des tétraèdres dans la couche de passage de la macle par contact de AlN.



En résumé, il suffit que la particule nommée 4 se place en position aberrante pour que le cristal II soit induit et en position de macle.

Remarquons bien que cette construction ne serait pas réalisable pour un plan de macle quelconque. Cet état de choses est dû ici au fait que le plan (10 $\bar{1}$ 3) contient approximativement les liaisons AlN notées par exemple 2-1, 9-10, etc., et cela à environ 3° près.

IV. 2. 2. *Macle par pénétration.*

Le P. C. O. de la macle par pénétration est (01 $\bar{1}$). Nous reprendrons pour étudier cette macle la figure 7 avec les conventions indiquées en IV. 2. 1.

On vérifie que le profil d'énergie minimale pour la face (01 $\bar{1}$) est donné, comme pour la macle par contact, par une succession périodique de facettes (0001) et (10 $\bar{1}$ 0) mais de motif différent, dont la direction moyenne constitue la trace de (01 $\bar{1}$) sur le plan de projection.

Pour étudier le mode de formation de la macle, le plus commode est de projeter la structure sur le P. C. O., en arrêtant les faces qui vont s'accoler dans leur position d'énergie minimale.

On obtient ainsi :

— pour la face (01 $\bar{1}$) du cristal I la figure 10 a,

— pour la face (0 $\bar{1}$ 1) du cristal II la figure 10 b.

Sur les deux dessins 10 *a* et 10 *b* la rangée de composition est figurée. Les nombres placés près des centres atomiques représentent leur cote. Il a été expliqué dans l'étude géométrique que la macle est obtenue en faisant tourner de 180° la figure 10 *b* autour de la rangée de composition et en l'amenant en contact avec la figure 10 *a*.

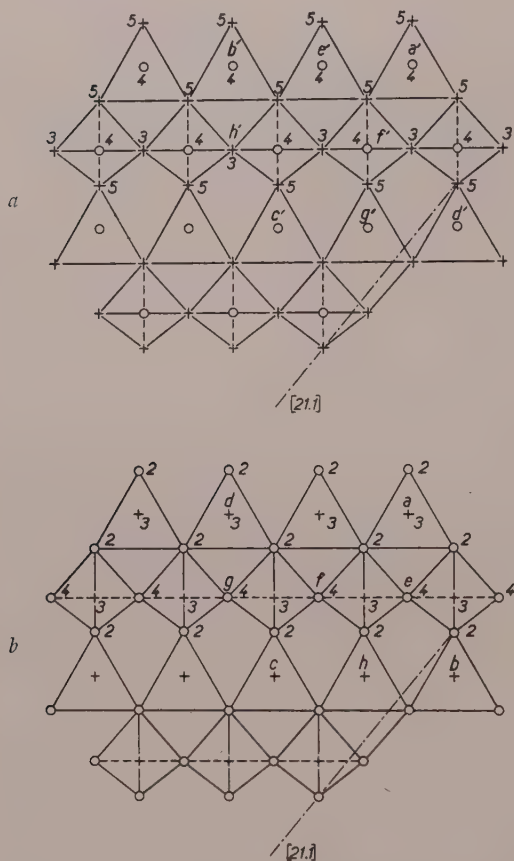


FIG. 10. — *a*, *b*, projections de la structure sur le plan de composition (01.1) de la macle par pénétration de AlN.

a : face (01.1) de l'individu I
b : face (01.1) de l'individu II.

Dans cette opération les atomes *a*, *b*, *c*, *d* du cristal II se projettent (exactement ou d'une façon approchée) sur les atomes *a'*, *b'*, *c'*, *d'* du cristal I. *a* *a'* et *c* *c'* coïncident exactement : *b* *b'* et *d* *d'* coïncident à 4° en direction et à 5 % près en longueur.

A l'intérieur du parallélogramme *a b c d*, les atomes *e*, *f*, *g*, *h*, se substituent aux atomes *e'*, *f'*, *g'*, *h'* qui sont au même niveau, cette substi-

tution provoquant une légère déformation des différents tétraèdres.

Nous constatons que dans la couche de passage, les tétraèdres ayant pour centre les atomes *a* et *a'*, *b* et *b'*, *c* et *c'*, *d* et *d'* sont disposés de la même façon que ceux marqués I et II sur la figure 7.

Essayons d'imaginer le mode de formation de la macle. La particule *a* se fixe sur la particule *a'*, saturant une liaison qui fait un angle de 13° avec la normale du P. C. O. Si cet angle, au lieu d'être du même côté de la normale que dans les couches sous-jacentes, se trouve du côté opposé, ce que réalise la rotation de 180° autour de la rangée de composition, les tétraèdres *a*, *b*, *c*, *d* sont disposés de la façon que nous venons d'indiquer (fig. 11).

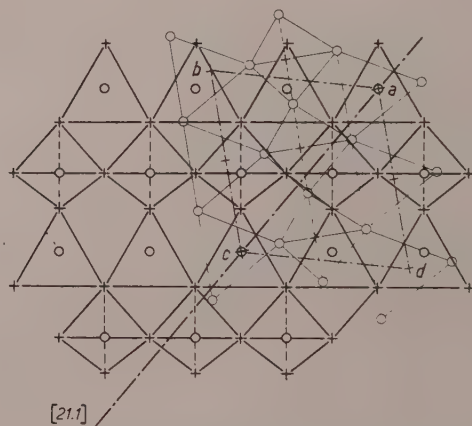


FIG. 11. — Schéma structural de la macle par pénétration de AlN. Projection sur le plan de composition. La figure est obtenue par superposition des figures 10 *a* et 10 *b* placées en position de macle à l'aide de la rangée de composition [21.1].

a, *b*, *c*, *d* sont fixés comme nous l'avons vu à 4° et 5 %. A l'intérieur du parallélogramme qu'ils limitent il se produit un réarrangement des tétraèdres tels que les atomes du cristal II se substituent à ceux du cristal I qui sont à la même cote.

Le seul défaut d'empilement est donc celui dû à la particule *a* qui se pose sur *a'* en faisant l'angle habituel de 13° mais tourné de 180° . Ensuite la croissance continue normalement en position de macle.

On peut se demander pourquoi on n'observe pas une macle par contact par rapport au P. C. O. (01.1).

Si on avait une telle macle le P. C. O. serait également plan de symétrie. Il y aurait acco-

lement de faces de même nom et il serait impossible de retrouver dans la couche de passage une structure identique à celle de la figure 7.

De même une macle par pénétration dans laquelle ($10\bar{1}\bar{2}$) serait plan de macle aussi bien pour les réseaux que pour les structures est impossible pour la même raison, puisqu'elle nécessiterait l'accolement des deux faces de même nom.

L'interprétation structurale exposée ici a donc l'avantage non seulement de nous faire saisir les différentes conditions géométriques et structurales de la formation des macles de AlN, mais encore elle permet de faire comprendre pourquoi d'autres macles possibles, apparemment, sont en fait exclues.

L'étude géométrique de la macle par pénétration montre clairement que l'élément es-

sentiel de la macle est le plan de composition originel. C'est le fait qu'il soit différent du plan de symétrie qui provoque la pénétration ou plus exactement le contournement des deux individus.

Les deux exemples traités montrent en outre l'importance du point de vue structural : dans les deux cas, pour que le cristal II soit induit en position de macle, il suffit qu'une seule particule se dépose en position aberrante sur le cristal support et que la déformation de la couche de passage qui en résulte soit peu importante, en particulier, qu'elle respecte, au moins d'une façon approchée, l'assemblage des tétraèdres du cristal support.

Nous remercions M. P. Menâert, dessinateur, du soin qu'il a pris pour réaliser les figures.

BIBLIOGRAPHIE

- BRAGG, W. L. (1937). — *Atomic Structure of Minerals*, Oxford.
- BUERGER, M. J. (1945). — *Amer. Mineral.*, 30, 469.
- CESARO (1895). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 24, 618.
- CURIEN, H. et KERN, R. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, III.
- CURIEN, H. et KERN, R. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 344.
- HARTMAN, P. (1953). — Thèse, Groningen.
- HARTMAN, P. (1956). — *Z. Kristallogr.*, Dtsch., 107, 3.
- HONIGMANN (1958). — *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen*, Steinkopf, Darmstadt.
- MONIER, J. C. et KERN, R. (1956). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 495.

Découverte de cassitérite et de ferbérîte dans les filons de Rhar Rouban (Algérie occidentale)

PAR J. GLAÇON,

Service de la Carte Géologique, Alger.

Sommaire. — Cette note fait simplement connaître la présence de cassitérite et ferbérîte dans les filons à quartz et mispickel recoupant le Primaire de la région de Rhar Rouban, en Oranie (frontière algéro-marocaine). L'intérêt d'une telle découverte est souligné (rareté relative des gîtes Sn-W en Algérie tellienne). Le gîte de Sn-W ainsi mis en évidence peut être rapproché des gisements hercyniens de Sn et W du Maroc.

Lors d'une mission effectuée en 1954 avec G. Lucas, dans la région de Rhar Rouban, j'ai pu recueillir des échantillons quartzeux contenant de la *cassitérite* et de la *ferbérîte*, espèces non encore signalées en ce point d'Algérie, en plus du mispickel et de la minéralisation cupro-plombifère connus depuis longtemps. Le petit horst primaire de Rhar Rouban, à la frontière algéro-marocaine, a été étudié en détail par G. Lucas. Les schistes qui le composent sont recoupés par de nombreux filons quartzeux, minéralisés ou non, abondants dans le ravin Allouba, à la Mine de Rhar Rouban proprement dite et autour du Koudiat el Bordj. Ces filons possèdent une direction voisine de O-NO, E-SE ; leur puissance est très variable (10 à 300 cm) ; leur composition aussi. Seuls le Grand Filon et les filons d'Allouba ont fait l'objet de travaux miniers importants.

Les échantillons contenant à la fois *cassitérite*, *ferbérîte* et *mispickel* dans une gangue de quartz accompagné de *tourmaline* et de *chlorite* ont été recueillis sur les pentes du Koudiat el Bordj, au NO du sommet. Le quartz est un peu craquelé, il présente souvent une structure en peigne. La *tourmaline* y est incluse localement sous forme de fines baguettes (2 mm de long) groupées en faisceaux le long des joints du quartz. La *chlorite* est plus abondante, en petits amas de lamelles d'aspect fibro-radié. La *cassitérite* est dispersée dans les échantillons observés, en petits prismes courts maclés (1 × 2 mm au maximum) ; ses propriétés optiques en lumière transmise et réfléchie sont caractéristiques, mais l'analyse chimique a con-



FIG. 1. — Prisme court de cassitérite dans quartz. Cassitérite en blanc, fort relief ; quartz en gris. Grossissement 60. Lumière réfléchie.

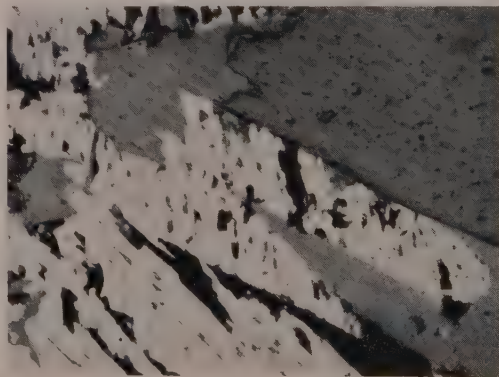


FIG. 2. — Lamelles allongées de ferbérîte (blanc, mauvais poli) dans quartz (gris foncé) et goethite (gris clair), dépôt rythmique. Grossissement 175. Lumière réfléchie.

firmé la détermination. La *ferbérite* est abondante, en grands agrégats de lamelles (jusqu'à 10 × 20 mm), souvent maclées. La détermination par les propriétés optiques a été complétée par l'analyse chimique : (%) WO₃ 72.6 ; FeO 22.8 ; MnO 1.2 (analyse du Laboratoire du Service des Mines et de la Carte Géologique de l'Algérie). Le mispickel montre des cristaux moyens à contours nets, souvent bien individualisés et isolés dans le quartz. Par suite de la non-juxtaposition des minéraux à Sn et à W, leur ordre de formation reste douteux ; le mispickel se montre parfois en cristaux idiomorphes dans la ferbérite. Les filons de la zone du Koudiat el Bordj présentent, en ce qui concerne les échantillons à Sn et W, la paragenèse partielle suivante : quartz-tourmaline-cassitérite-quartz-mispickel-ferbérite-chlorite-quartz.

J'ai eu l'occasion, précédemment, d'examiner des échantillons provenant d'autres filons à mispickel du Koudiat el Bordj, et d'y observer les minéraux suivants, déjà décrits sommairement (Glaçon, 1954) : mispickel, chalcopyrite, pyrite, marcassite, stannite, pyrrhotite, cubanite, avec quartz. La minéralogie microscopique des autres filons de Rharrouban (Allouba, Grand Filon), à galène et chalcopyrite dominantes, a déjà fait l'objet d'une courte description ; la succession est ici : mispickel-pyrite-quartz-pyrrhotite-blende-cuivre gris-galène-fluorine-barytine.

Conclusion. — La métallogénie des filons de Rharrouban est assez complexe. La phase de départ, hydrothermale, est de température relativement élevée dans la zone du Koudiat el Bordj ; dans la zone Allouba-Grand Filon la minéralisation actuellement visible, aux ni-

veaux les plus bas atteints par l'exploitation, débute dans des conditions différentes (température et pression plus basses). Contrairement à ce que l'on pourrait supposer d'après ma note de 1954, il est pour l'instant difficile d'affirmer que les filons de la zone du Koudiat el Bordj et ceux de la zone plombo-cuprifère sont synchrones, leurs caractéristiques minéralogiques étant un peu différentes ; il est aussi difficile d'affirmer que les filons plombo-cuprifères de Rharrouban sont à paralléliser avec ceux de l'Algérie centrale et orientale. Il faut se demander si les filons à Sn et W ne sont pas liés à une activité magmatique proche, signalée par G. Lucas dans le Primaire de Rharrouban (massif granitique des Beni Snouss, tourmalinite du Djebel Fernane). Au Maroc des gîtes de caractéristiques géologiques et minéralogiques apparemment semblables, sont rattachés à un cycle magmatique hercynien (J. Agard et F. Permingeat).

Il n'est pas encore possible de dire si la découverte d'étain et surtout de tungstène présente un intérêt pratique, mais l'intérêt théorique de cette découverte est certain. On ne connaissait en Algérie tellienne qu'un seul gisement de tungstène, celui de Karézas près de Bône, dans des conditions très différentes (S. Caillère et F. Kraut, rapports inédits de G. Aubert au B. R. M. A.). Quant à la cassitérite, on en a trouvé des indices importants en Algérie orientale (J. Bolfa, L. Thiébaud), d'âge incertain, hercynien pour quelques-uns, alpin pour d'autres. En Oranie, Papier a signalé la présence de cassitérite à Touila, dans des conditions géologiques et métallogéniques apparemment semblables à celles des gîtes de Toscane (cycle alpin).

BIBLIOGRAPHIE

- AGARD, J. et PERMINGEAT, F. (1952). — *Service Géol. Maroc, Notes et Mém.*, n° 87, 1, 17.
- AUBERT, G. (1953). — Étude pétrographique du gisement de tungstène du Belelieta (Karezas), B. R. M. A., Rapport de juillet 1953.
- BOLFA, J. (1948). — *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, sér. 6, n° 1, 75.
- CAILLÈRE, S. et KRAUT, F. (1947). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 225, 129.
- GLAÇON, J. (1954). — *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, nouv. sér., n° 1, 178.
- LUCAS, G. (1952). — *C. R. XIX^e session Congr. Géol. Intern.*, Alger, section XII, 337 (publié en 1954).
- PAPIER, A. (1873). — Essai d'un catalogue minéralogique algérien, *Acad. d'Hippone*, Bull. 11 et 12, 170.
- THIÉBAUD, L. (1949). — *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, sér. 6, n° 2, 35.

Sur la présence de strontium dans des formations récifales du sénonien toulonnais

PAR G. PÉRINET ET C. ANDRIEUX,

Laboratoire de Rayons X, C.R.S.I.M. 66, rue Saint-Sébastien, Marseille, VI^e.

Sommaire. — Des récifs à madrépores coloniaux massifs ont été découverts dans la région toulonnaise, près du petit village de Sainte-Anne d'Evenos.

Ces récifs, vivants, au sénonien inférieur, présentent aujourd'hui des madrépores fossilisés en géodes étanches, dans lesquelles on trouve, entre autres, du sulfate de strontium.

La présence de cette célestine pose un problème de genèse difficile à résoudre.

Introduction.

On constate souvent dans les calcaires organiques marins la présence de minéraux étrangers au carbonate de calcium ; mais si le magnésium et le silicium s'y trouvent parfois en teneur appréciable, par contre les autres éléments, strontium, aluminium, fer..., etc., n'y sont décelés qu'à l'état de traces. Aussi la découverte dans une formation récifale de gros cristaux (plusieurs centimètres cubes) de célestine constitue-t-elle un fait surprenant.

Ces récifs découverts en 1954 par Paul Georgeot sont situés autour de la petite agglomération de Sainte-Anne d'Evenos, dans le département du Var, à une douzaine de kilomètres de Toulon, sur la route de Marseille entre Le Beausset et Ollioules.

Les formations récifales, peu étendues, sont épaisses d'environ 50 m et, parmi la faune du sénonien inférieur, ce sont les polypiers et les hippurites qui présentent des caractéristiques minéralogiques exceptionnelles.

Données minéralogiques.

Les polypiers massifs ont la forme de masses sphériques plus ou moins aplaties, alors que les hippurites sont coniques, légèrement courbes vers l'extrémité pointue.

La paroi de ces fossiles est composée de trois couches minéralogiques distinctes :

- une couche externe, épaisse de 2 à 3 cm, en marne grise relativement tendre ;
- une couche médiane, épaisse d'un centimètre, en marne claire très dure ;
- une couche interne, épaisse également d'un centimètre, d'aspect mi-cristallin-mi-amorphe, en calcaire siliceux.

Quand on brise la couche interne, on constate que le fossile est creux. La paroi interne est tapissée de fins cristaux de calcite blanche sur

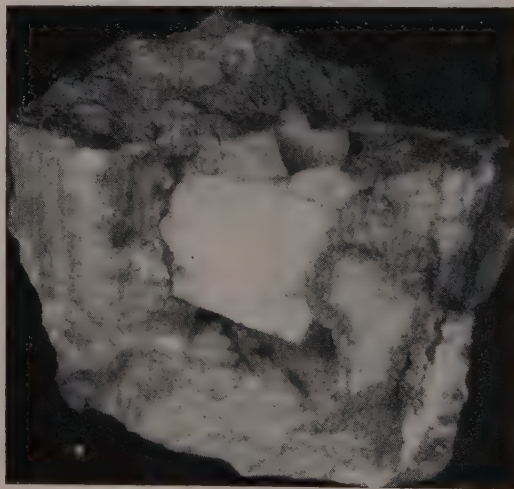


FIG. 1. — Cristal de célestine reposant d'une part (à gauche et en bas) sur la calcite, d'autre part (à droite) sur le quartz.
Cliché = 1/4 grandeur naturelle.

lesquels reposent de gros cristaux blancs, légèrement opaques, de célestine (fig. 1).

Dans certains cas, les cristaux de calcite sont localement recouverts d'une couche de quartz et l'on constate alors que les cristaux de célestine sont colorés en bleu pâle, et cela uniquement sur les sommets et les faces en contact avec le quartz.

L'identification pétrographique et chimique de la célestine a été confirmée par des examens radiocristallographiques et spectrographiques.

Nous avons trouvé le même diagramme pour les zones bleues et blanches de la célestine. Pour savoir à quoi était due cette différence de coloration, nous avons eu recours à un examen spectrographique.

Le spectre obtenu par excitation à l'arc permanent est le même, qualitativement, pour les deux zones : strontium avec traces de cuivre, calcium, magnésium ; mais ces traces sont nettement plus fortes pour la zone bleue.

C'est donc à la présence de cuivre qu'il faut

attribuer cette coloration ; il faut d'autre part remarquer que la teneur de ces impuretés est trop faible pour modifier sensiblement les paramètres cristallographiques du sulfate de strontium.

Conclusions.

La présence de ces cristaux de célestine dans des géodes étanches paraît d'autant plus surprenante que l'on ne remarque, dans la paroi des fossiles, aucune coulée de minéralisation, le sulfate de strontium ayant directement cristallisé sur de la calcite.

D'autre part, des analyses chimiques n'ont pas permis de déceler de traces de strontium, ni dans la paroi des géodes, ni dans de nombreux prélèvements des terrains avoisinants. Les conditions de la genèse de ces cristaux de célestine soulèvent ainsi de nombreuses questions auxquelles les travaux en cours s'efforcent de donner une réponse.

BIBLIOGRAPHIE

GEORGEOT, P. (1954). — *Ann. Soc. Sci. nat. Toulon*, 6, 150.

Méthode générale de correction des effets instrumentaux appliquée à l'interprétation des diagrammes de rayons X

PAR M. TOURNARIE,
C. E. A., Saclay.

Sommaire. — L'auteur analyse la chaîne de mesures que forment l'appareil et le calcul en cristallographie. Ainsi les erreurs sont classées et leur évolution suivie au cours de la traversée de la chaîne de mesures. Dans un ensemble de chaînes, on peut ainsi choisir la meilleure et en connaître les limitations. Il existe en effet une limite supérieure au pouvoir séparateur. Des applications variées sont possibles.

Généralités.

Par suite de l'imperfection de leurs dispositifs expérimentaux vis-à-vis de la finesse des rayons X, les cristallographes sont obligés de scinder en deux étapes la suite des opérations liées à une mesure. D'abord ils enregistrent la répartition angulaire des rayonnements diffusés par l'échantillon. Ceci se fait soit au moyen d'un film, soit au moyen d'un enregistreur de la fréquence des photons X, soit enfin en comptant séparément les photons. Ensuite les grandeurs décrivant les données expérimentales (noircissement du film, déviation de l'enregistreur, nombres délivrés par le numérateur) sont introduites dans un système de calculs. Ce système a été organisé de façon à donner exactement la mesure du phénomène cherché si les données expérimentales sont exactes.

Or l'exactitude des documents expérimentaux n'est jamais rigoureuse. Je montrerai sur des cas précis que les petites erreurs expérimentales peuvent prendre au cours de certains calculs une amplitude catastrophique, noyant ainsi la grandeur cherchée dans un flot d'incertitude.

L'objet du présent exposé est de classer un certain nombre de causes d'erreur par leur nature, d'en déduire quels sont les calculs sensibles et ceux qui ne le sont pas, enfin de proposer quelques méthodes d'optimisation.

PRINCIPES.

Définitions.

Pour des raisons de simplicité, je décrirai la diffusion des rayons X par la fonction $f(t)$ d'une variable t à une seule dimension. t sera un angle dans les spectres de Debye et Scherrer ou le module d'un vecteur de l'espace réciproque, etc... La généralisation à plusieurs dimensions peut se faire sans grandes difficultés.

Cette fonction de diffusion est une vue de l'esprit : elle représente théoriquement la moyenne des résultats que l'on obtiendrait en examinant le même échantillon avec une infinité d'appareils infiniment parfaits.

J'ai parlé d'appareils infiniment parfaits. En réalité, ils ne le sont pas : les faisceaux de rayons X, les échantillons, les fentes et les canalisateurs ne sont pas infiniment fins, les raies spectrales ne sont pas monochromatiques, les fréquence-mètres ne donnent pas le flux moyen instantanément. Il s'ensuit qu'on n'observe pas $f(t)$, mais une répartition $r(t)$ qu'on peut appeler réponse de l'appareillage au signal $f(t)$ et que Jones (1938) a posé comme résultant du produit de composition de $f(t)$ avec une fonction positive $a(t)$ caractéristique de l'appareil :

$$r(t) = \int_{-\infty}^{\infty} a(t-u) f(u) du.$$

Cette opération de composition entre grandeurs non entachées d'incertitude correspond à une opération thermodynamique réversible : il n'y a pas de perte d'information.

J'ai dit aussi : « une infinité d'appareils. » En réalité, on fait l'observation avec quelques appareils, souvent un seul (un film, un spectromètre enregistreur de flux ou à numérateur). L'aspect corpusculaire de la lumière ou la nature granulaire du film lorsqu'on en emploie font que les documents expérimentaux, ne portant pas sur un nombre infini de mesures, sont relatifs à un nombre fini de quanta ou de grains. Il résulte qu'on n'observe pas $r(t)$, mais une réalisation particulière de $r(t)$ que j'appelle $r'(t)$ et qui diffère de $r(t)$ d'une quantité $s(t)$ que j'appelle bruit de fond. Pour une valeur de t donnée, l'observation $r'(t)$ fluctue alors d'une réalisation à l'autre autour de la valeur moyenne unique et inconnaisable $r(t)$:

$$r'(t) = s(t) + r(t)$$

La superposition à $r(t)$ d'une distribution aléatoire telle que $s(t)$ est une opération thermodynamique irréversible. C'est une perte d'information.

Finalement la seule grandeur observable est :

$$r'(t) = s(t) + \int_{-\infty}^{\infty} a(t-u) f(u) du.$$

Proposons-nous d'abord de chercher un procédé linéaire de calcul qui appliqué à $r'(t)$ restitue au mieux la fonction $f(t)$. On sait que la linéarité désigne la propriété d'une part de pouvoir effectuer indifféremment une addition avant ou après application du procédé, et

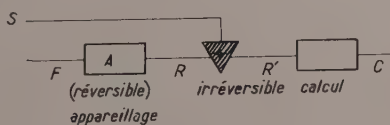


FIG. 1. — Schéma d'une chaîne de mesure cristallographique.

d'autre part d'indifférence à l'origine des t . Dans ce cas, on peut assimiler le calcul à un filtre $b(t)$ non physique. On a alors le schéma de la figure 1 : après passage dans le filtre $b(t)$, $r'(t)$ est devenu $c(t)$ d'après la relation

$$c(t) = \int_{-\infty}^{\infty} b(t-u) r'(u) du.$$

Critère.

Nous dirons qu'une fonction $c_0(t)$ ressemble plus à $f(t)$ que $c_1(t)$ si $E[c_0] < E[c_1]$, l'expression $E[c]$ étant définie par le critère de l'erreur quadratique

$$E[c] = \int_{-\infty}^{\infty} [f(t) - c(t)]^2 dt$$

$c(t)$ peut être exprimé en fonction de $b(t)$, $s(t)$, $r(t)$, $f(t)$.

Structure de l'erreur.

On peut décomposer E en trois termes.

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} [f = a*b*f]^2 dt + \int_{-\infty}^{\infty} [b*s]^2 dt - 2 \int_{-\infty}^{\infty} [b*s] [f = a*b*f] dt$$

On sait que les produits de composition deviennent des produits simples lorsqu'on effectue sur eux une transformation de Fourier. On sait aussi d'après Parseval que l'intégrale d'un produit de fonctions est égal à l'intégrale du produit de la transformée de l'une par la transformée conjuguée de l'autre. On peut donc écrire (les fonctions majuscules désignant les transformées des minuscules et T la variable réciproque de t) :

$$\tilde{E} = \int_{-\infty}^{\infty} (\mathbf{I} - \mathbf{A}\mathbf{B}) (\mathbf{I} - \mathbf{A}^*\mathbf{B}^*) \tilde{\mathbf{F}}\tilde{\mathbf{F}}^* dT + \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{B}\mathbf{B}^* \tilde{\mathbf{S}}\tilde{\mathbf{S}}^* dT - 2 \int_{-\infty}^{\infty} (\mathbf{I} - \mathbf{A}\mathbf{B}) \mathbf{B}^* \tilde{\mathbf{F}}\tilde{\mathbf{S}}^* dT.$$

Les valeurs surlignées désignent les quantités moyennes. Ce sont celles-là qui nous intéressent pour l'instant, car nous ne désirons pas que le filtre mathématique $b(t)$ soit optimum pour une réalisation particulière, mais pour l'ensemble moyen des signaux qui peuvent lui être envoyés. On démontre que le surlignage peut se réduire aux fonctions surlignées dans la formule précédente au prix de certaines hypothèses parmi lesquelles la connaissance absolue de la fonction $a(t)$. Mais il est remarquable que, si $a(t)$ est entaché d'incertitude du même genre que celles qui affectent $r(t)$, le filtre optimum est le même.

Le dernier terme de l'expression

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\mathbf{I} - \mathbf{A}\mathbf{B}) \mathbf{B}^* \tilde{\mathbf{F}}\tilde{\mathbf{S}}^* dT$$

est nul s'il n'y a pas corrélation entre le bruit de fond et la réponse. C'est ce qui a lieu certainement dans le cas de flux de photons et au moins en première approximation dans le grain des films (P. CROCE, 1956, *a* et *b*).

Il reste deux sortes d'erreurs. La première

$$\Delta = \int_{-\infty}^{\infty} (1 - AB) (1 - A^*B^*) \widetilde{FF^*} dT$$

s'appellera distorsion moyenne. Elle croît en effet lorsque AB s'éloigne de 1, c'est-à-dire lorsque le signal restitué s'éloigne du signal d'entrée f . Elle fait intervenir le spectre $\widetilde{FF^*}$, dit spectre moyen d'autocorrélation du signal, qui est le carré du module du spectre du signal $f(t)$ moyen.

La seconde erreur est

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\infty} BB^* \widetilde{SS^*} dT$$

est la fluctuation moyenne. Elle représente la contribution à l'erreur totale du bruit de fond passé dans le filtre mathématique $b(t)$. On montre que le spectre d'autocorrélation du bruit de fond est un spectre « blanc », c'est-à-dire une constante dans le cas d'une statistique de photons. Dans le cas de films, le calcul n'a pu être fait. Des mesures indiquent que cette hypothèse n'est que très grossièrement justifiée (P. Croce, 1956, *a* et *b*). Cette constante est inversement proportionnelle au nombre de quanta sur lesquels porte la statistique.

Les deux erreurs Δ et Φ sont antagonistes dans la région comprenant le minimum de E . Lorsqu'on fait décroître l'une à quantité d'information constante, l'autre croît. Ainsi nous savons que lorsqu'on veut séparer deux raies au compteur, il faut affiner les fentes de réception et de divergence. Mais alors, le flux reçu diminue, la fluctuation augmente et il peut se trouver que l'on ne soit plus sûr d'avoir affaire à deux raies, une ou trois.

Méthode de Stokes.

La méthode classique de correction des profils de raies, proposée par Stokes (1948), comporte un calcul d'erreur sur lequel il n'a pas insisté. Les utilisateurs ont ainsi été conduits à faire inconsciemment l'hypothèse supplémentaire de l'absence de bruit de fond et prendre $R' = R$. L'expression

$$r(t) = \int_{-\infty}^{\infty} a(t - u) f(u) du$$

a pour transformée

$$R = AF$$

D'où

$$F = \frac{1}{A} R$$

On est donc amené à prendre $B = A^{-1}$, ce qui, joint à $R' = R$, aboutit à $F = C$.

Examinons ce que deviennent les erreurs de la méthode de Stokes dans le cas où le bruit de fond n'est pas négligeable. La distorsion Δ est nulle, car $AB = 1$. Par contre, puisque $a(t)$ est une fonction positive, $A(T)$ tend vers zéro lorsque $T \rightarrow \infty$. $A^{-1}(T)$ diverge à l'infini. Donc Φ est infinie. Appliquée sans précaution particulière, la méthode de Stokes aboutirait à une catastrophe.

En pratique, on arrive à en sortir des résultats apparemment cohérents. En voici la raison. D'abord, les courbes $r'(t)$ sont lissées à l'estime. Ensuite, lorsque sont faites les deux transformations de Fourier qui donnent A et R' , les utilisateurs coupent le spectre R'/A à la valeur de T au-delà de laquelle il leur semble qu'il n'y a plus d'information valable.

Cette façon d'agir a été éprouvée par Williamson et Smallman (1954) pour un échantillon d'un métal écroui en appliquant la méthode de Stokes suivie d'une analyse de Warren-Averbach (1950). On peut justifier l'élargissement d'une même raie soit par un effet de taille de cristallites, soit par un effet de distorsion réticulaire pure, soit par un effet mixte.

L'analyse des erreurs montre en effet que le risque est le suivant :

Si le lissage manuel diminue Φ sans augmenter Δ , c'est qu'il y a apport d'information. Cet apport est entaché d'arbitraire d'une manière difficile à préciser, peut-être même est-ce une substitution. Si la diminution de Φ se fait avec augmentation de Δ , on peut trouver un filtre $g(t)$ définissant le lissage. Alors il vaudra mieux introduire ce filtre dans les calculs, car il sera ainsi toujours le même, bien défini et indépendant de l'utilisateur.

Enfin, la nécessité de la coupure impose de choisir entre la prolongation au hasard du spectre ou les ennuis des effets de coupure (oscillations dues au phénomène de Gibbs). D'autre part, comment être sûr que le spectre est coupé au bon endroit ?

Filtre optimum.

J'ai alors cherché le meilleur filtre $b(t)$, en me proposant de trouver celui qui minimise l'erreur totale E . On obtient alors pour son spectre, par un calcul des variations

$$B = \frac{\overline{RR^*}}{\overline{RR^*} + \overline{SS^*}} \frac{1}{A}.$$

On voit que ceci revient à passer les données dans un filtre avant de les soumettre à la mé-

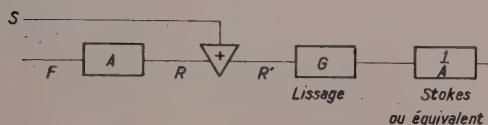


FIG. 2. — Réalisation d'une chaîne optimisée pour les études de formes de raies.

thode de Stokes (fig. 2). Le filtre de lissage a donc la forme représentée figure 3.

$$G = \frac{\overline{RR^*}}{\overline{RR^*} + \overline{SS^*}}.$$

Malheureusement le filtre de lissage $G(T)$ dépend de $R(T)$, donc de la fonction à lisser.

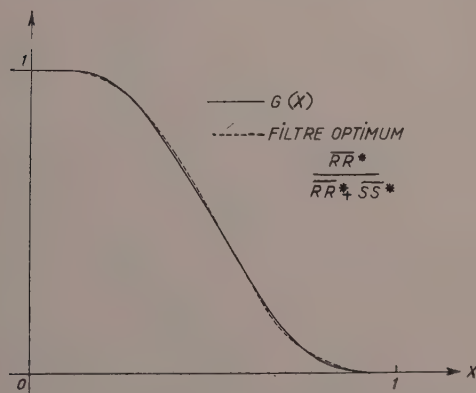


FIG. 3. — Comparaison entre les spectres du filtre optimum et de la fonction universelle.

Il faudrait donc le calculer pour chaque fonction, et cela à un moment où cette fonction n'est pas encore connue avec précision.

Mais le filtre G a la remarquable propriété de présenter toujours la même allure d'ensemble quelles que soient les hypothèses faites sur la forme des raies $f(t)$ ou $r(t)$. Qu'on prenne des formes de Laplace-Gauss, de Cauchy, etc., on aboutit toujours à un spectre relativement plat aux alentours de l'origine, descendant rapidement dans la région de coupure où la fréquence T_0 est telle que $\overline{RR^*} = \overline{SS^*}$, puis pratiquement négligeable au-delà de $2T_0$.

Aussi ai-je systématiquement remplacé les filtres dérivant d'un modèle précis (donc dépendant de la fonction à lisser) par une forme à usage général, en coordonnées réduites $x = 2T_0t$, et ayant d'intéressantes propriétés :

$$g(x) = \prod_{n=0}^{\infty} \frac{\sin 2^{-n} \pi x}{2^{-n} \pi x}.$$

La transformée $G(X)$ est une fonction continue indéfiniment dérivable et à support compact.

Histographie.

L'analyse précédente semble nous obliger à appliquer le filtre b à $r'(t)$ dans tous ses détails. C'est matériellement impossible. Il serait très agréable de pouvoir appliquer l'opération mathématique b à un histogramme pris sur $r'(t)$, l'histogramme étant une série de points pris à des abscisses régulièrement espacées sur la courbe représentative.

Il se trouve fort heureusement que les fonctions à spectre compact utilisées ci-dessus nous permettent de faire cette opération en toute rigueur à condition de lier le pas de l'histogramme à la largeur du filtre B . De la Vallée Poussin en 1908 a en effet montré que les fonctions ayant même compact comme support de leur spectre pouvaient se développer les unes en fonction des autres. Il suffisait pour cela de prendre des points dans l'espace t à un espacement inverse de la dimension du support commun.

Or, les fonctions ayant traversé le filtre G n'ont plus de fréquences supérieures à $2T_0$.

Alors, on peut tronquer A , F , R' en dehors du support de G sans changer quoi que ce soit aux résultats et on a le droit d'historographier a , f , r' . Toutes les opérations continues (sommes, compositions, dérivations, intégrations) sont alors transformées en opérations discontinues (Tournarie, 1957).

Pouvoir séparateur.

Évidemment tout détail plus petit que l'intervalle τ d'histogramme sera perdu. Il passera entre les mailles du filet. Cet intervalle n'est donc autre que celui qui définit le pouvoir séparateur maximum de toute la chaîne de mesure puisqu'il correspond au maximum de précision possible.

On peut en donner l'expression, par exemple pour le cas de raies dont la forme est du type Laplace-Gauss. Soient I (fig. 4) le nombre de

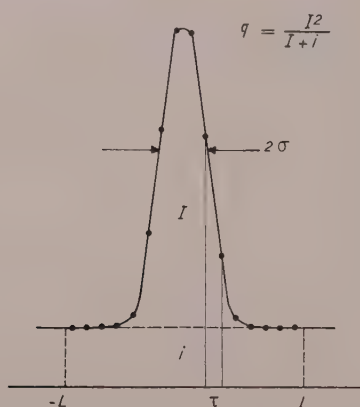


FIG. 4. — Paramètres caractéristiques d'une raie enregistrée.

quanta attribuables à la raie et i celui attribuable au fond continu, le paramètre d'information Q se définira par

$$Q = \frac{I^2}{I + i}.$$

Le pas d'histogramme s'exprime alors simplement en fonction de Q et de σ la demi-largeur de la raie à 60,6 % du maximum :

$$\tau = \frac{\pi}{\sqrt{\log Q}} \sigma.$$

On voit sur la figure 5 que pour les valeurs courantes en spectrométrie X qui sont comprises entre 10^4 et 10^6 photons ou grains, le pouvoir séparateur ne peut être augmenté par le calcul. C'est-à-dire que l'intervalle utile d'histogramme est de l'ordre de grandeur de la demi-largeur σ de la raie. En prenant un pas plus serré, le calcul introduit une forte fluctuation. Avec un pas plus ouvert, on introduit une forte distorsion.

En attendant que les tubes à haut flux et les films à grain microscopique soient du domaine

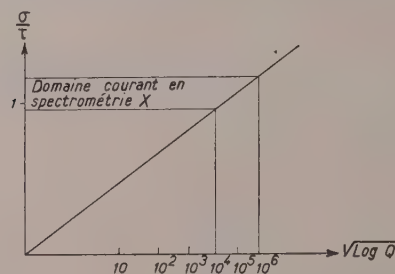


FIG. 5. — Pouvoir séparateur optimum en fonction du paramètre d'information.

courant; il faut se contenter de comptages extrêmement longs si l'on veut augmenter le pouvoir séparateur.

Valeur du procédé.

Il peut sembler inquiétant à certains de représenter des fonctions par un échantillonnage aussi espacé. Cependant la pratique confirme la théorie. Montrons-le sur un exemple. J'ai calculé directement et par histogramme les moments d'une répartition de Laplace-Gauss normalisée mais non centrée. Voici le résultat de la comparaison :

$$\text{Soit } r(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(x - \frac{1}{5}\right)^2}.$$

On a

x	$r(x)$
— 5	0,000 001
— 4	0,000 059
— 3	0,002 382
— 2	0,035 462
— 1	0,194 186
0	0,391 035
1	0,289 692
2	0,078 950
3	0,007 913
4	0,000 292
5	0,000 004

Les résultats sont les suivants :

Ordre des moments	Moment théorique	Moment de l'histogramme
0	1	1,000 33
1	0,2	0,199 96
2	1	0,999 57

Ce qui prouve que l'histogramme à un pas qui pouvait sembler très lâche a fait perdre très peu d'information.

Méthode de correction.

La constatation pessimiste sur la possibilité d'augmenter le pouvoir séparateur par le calcul dans l'état actuel de la technique ne doit pas faire oublier qu'on peut diminuer la distorsion et corriger les moments. Je me suis proposé de chercher un procédé pratique pour l'emploi du filtre g . Il est basé sur la remarque suivante : toutes les fonctions du problème sont développables en fonction de l'une d'elles, notamment le filtre de spectre $1/A$ en fonction de $g(x)$.

Or, le double produit dans l'espace T

$$C = G \frac{1}{A} R$$

a son équivalent dans l'espace t sous la forme d'un double produit de composition où, grâce à la limitation des spectres, les intégrales moins une sont remplacées par des séries.

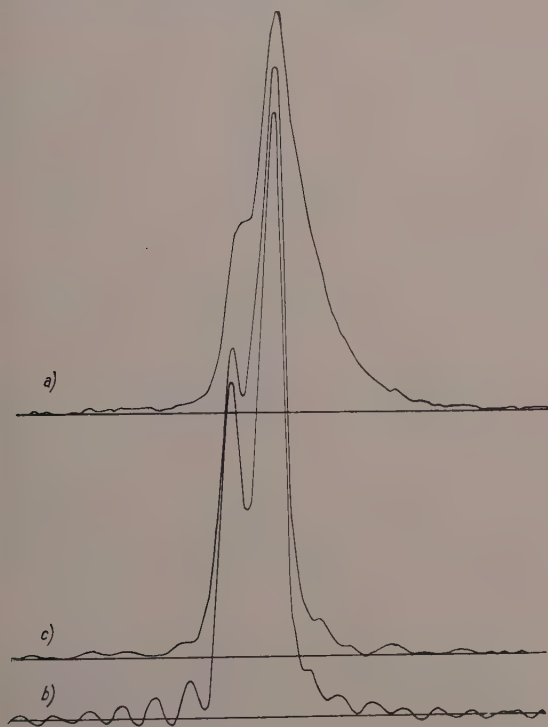


FIG. 6. — Comparaison de la correction d'absorption effectuée par deux méthodes différentes. *a* : courbe enregistrée ; *b* : courbe corrigée par la méthode de Stokes + coupure + lissage ; *c* : courbe corrigée par histogramme.

Ce mode de calcul peut se mettre facilement en programme sur calculatrice électronique. Il est rapide, évite trois transformations de Fourier et les oscillations parasites qui les accompagnent. Il a de plus l'avantage de pouvoir s'appliquer à un nombre indéfini de points de $r'(t)$ et non pas à 60 (ou 120) comme lorsqu'on utilise les bandes de Beevers-Lipson (1936).

On peut toutefois appliquer directement le filtre G au cours de la méthode de Stokes conformément à la formule ci-dessus.

On peut voir sur la figure 6 la réflexion 110 d'un graphite obtenue avec le doublet $\text{CuK}\alpha$ (courbe *a*). Elle a été corrigée de l'absorption par la méthode de Stokes (courbe *b*). On constate une forte oscillation qui donne une apparence de meilleur dédoublement. Le même enregistrement a été corrigé par histogramme (courbe *c*). On constate également l'absence d'oscillation systématique et l'augmentation du bruit de fond.

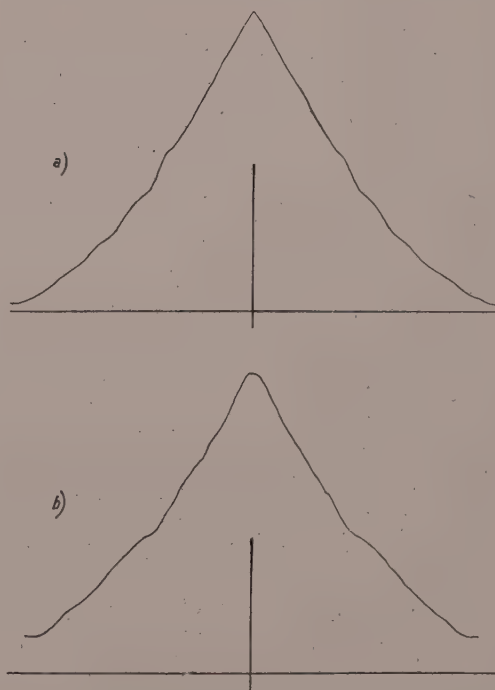


FIG. 7. — Spectres (transformées de Fourier) des deux raies corrigées précédentes après correction de l'effet de doublet. *a* : par histogramme ; *b* : par Stokes + lissage manuel.

La figure 7 permet de comparer les modules des transformées de Fourier des courbes corrigées. La pointe au voisinage de l'origine est mieux rendue par histogramme à cause d'une

meilleure estimation possible du fond continu et d'une bonne restitution des moments.

APPLICATIONS.

Intégrateur.

Les considérations précédemment exposées peuvent servir au choix des constantes de temps de l'intégrateur, c'est-à-dire du dispositif électronique qui fournit une tension proportionnelle au flux moyen de photons tombant sur le compteur. K , la constante de temps optimum, s'exprime en fonction de la largeur intégrale Λ des raies et de leur paramètre d'information Q :

$$K = \frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{Q}} \Lambda$$

ε a sensiblement la même valeur 0,46 pour des raies du type Laplace-Gauss ou du type Cauchy.

On peut aller plus loin en remarquant que la réponse de l'intégrateur s'éloigne assez de la

fonction de lissage optimum ⁽¹⁾ : l'adjonction d'un second filtre physique peut améliorer la fidélité.

C'est ce qu'on remarque figure 8. A gauche, enregistrement par un intégrateur normal. A droite, enregistrement de la même raie par un intégrateur à constante de temps répartie en deux filtres RC : la distorsion est diminuée comme le montre une meilleure séparation du doublet $\text{CuK}\alpha$ sans aggravation notable de la fluctuation.

Photométrie.

Lorsqu'on enregistre le noircissement d'un film au moyen d'un photomètre, on est souvent gêné pour interpréter le résultat par le grain du film. Un procédé consiste à lisser la courbe en élargissant la fente du photomètre. La fonction de lissage est alors une fonction carrée.

Mais on peut aussi adoucir la fluctuation en donnant un certain flou à l'image projetée sur la fente. En effet la « fonction de flou », c'est-à-dire l'enregistrement que donnerait l'image floue d'un seul grain, se rapproche de la fonction de lissage idéale plus que la fonction rectangulaire.



FIG. 8. — Comparaison de la même raie enregistrée avec un intégrateur normal et avec un intégrateur optimisé en répartissant la constante de temps sur deux cellules RC.

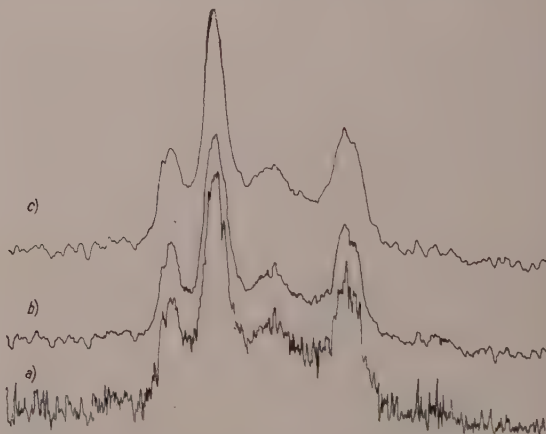


FIG. 9. — Comparaison de trois méthodes d'enregistrement photométriques. *a* : fente fine, image nette ; *b* : fente large, image nette ; *c* : fente fine, image floue.

On peut alors suivre plus facilement (fig. 9) la courbe de noircissement du film et en tirer avec moins de peine les grandeurs cherchées (surface, position, largeur, etc.). La courbe *a*

(1) Pour être rigoureux, il faudrait tenir compte de la relation de phase de BODE-BAYARD. Mais le résultat ne serait pas très différent.

est obtenue sans précaution spéciale. La courbe *b* est lissée par une fente large ; remarquer l'abaissement du maximum des raies (qui indique un élargissement des raies) par rapport au fond continu. La courbe *c* est lissée par flou ; l'abaissement du maximum n'est pas sensible.

Ce procédé doit toutefois être employé avec circonspection sur les photomètres à image (c'est-à-dire à lumière non parallèle), car la variation de l'incidence sur le film des rayons lumineux qui concourent à former l'image rend le procédé non linéaire et interdit de le pousser au maximum des possibilités.

Atténuation des effets de fin de série.

Toutes les mesures du pouvoir diffusant des cristaux sont toujours relatives à un domaine limité de l'espace réciproque. Il s'ensuit que les transformations de Fourier que l'on peut faire sur les données expérimentales sont forcément limitées à la région observée de l'espace réciproque. Il en résulte des oscillations dans les fonctions reconstituées dans l'espace direct.

Certains auteurs tiennent compte de ces oscillations pour s'interdire d'interpréter la région où elles se produisent (Doi, 1954). D'autres, dont Pepinsky (1950), ont cherché à atténuer les oscillations en faisant une coupure progressive dans les résultats expérimentaux. De là sont nés les noyaux de Feyer, de Poisson, etc. (Pepinsky, 1950).

moments des fonctions transformées suivant la loi

$$\int_{x < 1} e^{-2\pi j \mathbf{X} \cdot \mathbf{x}} G(\mathbf{X}) f(\mathbf{x}) d\mathbf{v}(\mathbf{x}).$$

2° pour avoir des oscillations très rapidement amorties. Dans trois dimensions, la première oscillation vaut en amplitude 2 % du maximum, la deuxième 2 ‰.

Énergie électrostatique des réseaux cristallins.

On sait que les calculs de l'énergie électrostatique des réseaux cristallins purement ioniques convergent lentement dans l'espace direct.

Ewald (1921) a proposé de faire les calculs en partie dans l'espace réciproque. La convergence est rapide, mais il faut retirer l'énergie propre des charges due à leur auto-corrélation. Pour que cette énergie propre ne soit pas infinie, on ne considère plus les charges comme ponctuelles, mais on leur donne une extension spatiale par élargissement du type Laplace-Gauss. Il faut alors faire de délicates corrections d'empilement.

Bertaut (1952) a proposé de prendre des charges à support borné. Il n'y a plus de corrections, mais la convergence est moins bonne.

J'ai repris le calcul de Bertaut en donnant aux charges la forme de $G(\mathbf{X})$ (fig. 3). Voici le tableau comparatif pour l'énergie de la maille de type NaCl en unités réduites.

NOMBRE DE TERMES DE LA SOMMATION	INDICE DES PLANS	EWALD	BERTAUT	TOURNARIE
1	III	15,524 7	14,159 6	13,575 8
2	3II	14,104 3	14,046 4	13,988 0
3	33I	13,993 1	14,015 4	13,951 5
4	5II 333	13,979 7	14,011 1	13,964 9
5	53I	13,977 0	13,994 0	13,984 1
6	533			13,983 7
7	7II 55I			13,981 1
8	73I 553			13,980 5
∞		13,980 5		

Je propose l'usage d'un noyau $G(\mathbf{X})$. Il a été calculé en effet

1° pour ne pas apporter d'altération dans les

La convergence est donc presque aussi bonne que par la méthode d'Ewald.

Erreurs aléatoires sur les positions de raies.

Des calculs d'erreur peuvent être faits sur les pointés des raies Debye et Scherrer. On montre que là comme dans la méthode de Stokes il faut distinguer entre les erreurs aléatoires ou fluctuation et les erreurs systématiques ou distorsion.

L'erreur aléatoire $\Phi [\mu_1]$ sur le pointé d'une raie est

$$\Phi [\mu_1] = \frac{1}{I^2} \left(\sigma I + \frac{L^2}{3} i \right).$$

L étant le demi-intervalle d'abscisse sur lequel portent les mesures.

En supposant qu'à l'optimum $\Phi \cong \Delta$, j'ai pu retrouver la fluctuation des mesures de paramètre de Straumanis (communication privée). L'effet parapluie dû à la divergence verticale des faisceaux X oblige à ne considérer les raies que sur une hauteur de 1 mm autour de la ligne équatoriale pour le diamètre des chambres utilisées. Sachant que les films utilisés ont des grains de 10 μ , on peut dire que I vaut 3 000 grains pour la raie $K\alpha_1$ 444 du silicium, raie dont la largeur est surtout d'origine spectrale. On calcule que la fluctuation sur le paramètre sera :

$$\sqrt{\Phi [a]} = 14,10^{-5} \text{ \AA}$$

La valeur observée est 13,10⁻⁵ Å

L'accord des chiffres est sans doute fortuit,

mais l'accord des ordres de grandeur me paraît encourageant.

Les mêmes procédés sont applicables aux comptages à point fixe ou continu, et aux intensités, positions et largeurs des raies. On peut ainsi connaître la précision à attendre des méthodes de correction qui sont censées fournir les moments théoriques des raies, et par là donner la taille moyenne des cristallites (Tournarie, 1956), etc...

Conclusion.

L'analyse des erreurs dans les chaînes de mesures cristallographiques a mis en évidence le rôle de la fluctuation. Certaines méthodes valables en moyenne et séduisantes par leur puissance d'analyse sur les signaux moyens s'effondrent lorsqu'elles s'appliquent au signal vrai nécessairement accompagné de fluctuation.

Il serait donc souhaitable qu'aucune méthode ne soit proposée dans son bilan des erreurs systématiques et aléatoires.

Remerciements.

Je remercie M. le Professeur H. Curien de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ces travaux, M. A. R. Stokes des discussions et des échanges de lettres que j'ai eus avec lui sur les possibilités d'application de sa méthode, M. F. Bertaut qui m'a conseillé d'essayer ma fonction sur sa méthode et M. P. Perio de la liberté qu'il m'a laissée pour me consacrer à ces travaux.

BIBLIOGRAPHIE

- BEEVERS, C. A. et LIPSON, N. S. (1936). — *Proc. phys. Soc.*, G. B., 48, 772.
 BERTAUT, F. (1952). — *J. Phys. Radium*, Fr., 13, 499.
 BLANC-LAPIERRE, A. et FORTET, R. (1947). — *Ann. Télécommunic.*, Fr., 2, 7.
 CROCE, P. (1956 a). — *Rev. Opt. théor. instrum.*, Fr., 35, 180 (1956 b). — *Rev. Opt. théor. instrum.*, Fr., 35, 642.
 DOI, K. (1954). — *Proc. Jap. Acad.*, 30, 180.
 EWALD, P. P. (1921). — *Ann. Phys.*, Dtsch., 64, 253.
 JONES, F. W. (1938). — *Proc. phys. Soc.*, G. B., 166, 16.
 PEPINSKY, R. (1950). — *Pennsylvania, State Coll.*, 319.
 STOKES, A. R. (1948). — *Proc. phys. Soc.*, G. B., 61, 382.
 TOURNARIE, M. (1956). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 242, 2161.
 TOURNARIE, M. (1957). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 245, 1301.
 WARREN, B. E. et AVERBACH, B. L. (1950). — *J. appl. Phys.*, U. S. A., 21, 595.
 WILLIAMSON, G. K. et SMALLMAN (1954). — *Acta Cryst.*, 7, 574.

Contribution à l'étude cristallochimique des hydrates de soude

I. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES ET LES STRUCTURES CRISTALLINES DE $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ET DE $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

PAR J. A. WUNDERLICH ⁽¹⁾,

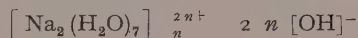
Institut National de Recherche Chimique Appliquée, 12, quai Henri-IV, Paris (4^e), France.

Sommaire. — Le premier chapitre est consacré à un bref aperçu des techniques expérimentales et des méthodes de calculs utilisés au cours des travaux.

Le deuxième chapitre est réservé à la détermination et à la description de la structure cristalline de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Les paramètres atomiques, déterminés à l'aide des trois sections de Harker, ont été affinés au moyen de projections généralisées et de « séries-différence ». Les atomes formant les feuillettes illimités de cette structure, sont liés entre eux par un réseau de liaisons de coordination ($\text{Na}-\text{OH}$ et $\text{Na}-\text{H}_2\text{O}$) et de liaisons-hydrogène (entre H_2O et OH^-).

Le troisième chapitre décrit les méthodes utilisées pour déterminer la structure de $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (fonction $P(U, V, W)$ et égalités de Zachariasen). Des projections généralisées ont également été utilisées pour affiner cette structure. La structure est formée de chaînes d'octaèdres; chacun partageant alternativement une arête et une face avec l'octaèdre suivant. Chaque ion OH^- est lié à cinq molécules d'eau par des liaisons-hydrogène qui forment un réseau tridimensionnel.

La formule développée est la suivante :



Liste des symboles utilisés.

a, b, c, β	paramètres de la maille cristalline.	λ	longueur d'onde du rayonnement X exprimé en Å.
a^*, b^*, c^*, β^*	paramètres de la maille réciproque.	h, k, l	Pour $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542$ Å.
\vec{r}	vecteur de position dans l'espace cristallin.	h, k, L	les indices de Miller.
\vec{R}	vecteur de position dans l'espace vectoriel de Patterson.		indication que h et k sont variables et que l est constant.
\vec{s}	vecteur de position dans l'espace réciproque $ \vec{s} = 2 \sin \theta / \lambda$.	H'	le point $h'k'l'$ dans le réseau réciproque.
V	volume de la maille cristalline.	N	nombre total d'atomes dans la maille cristalline.
A	l'aire d'une projection sur un plan.	Z_i	nombre atomique de l'atome i .
x, y, z	coordonnées fractionnelles dans l'espace cristallin.	f_i	facteur de diffusion atomique de l'atome i .
x_i, y_i, z_i	coordonnées fractionnelles de l'atome i .	\hat{f}	facteur de diffusion atomique unitaire $= f_i / Z_i$.
U, V, W	coordonnées fractionnelles dans l'espace vectoriel de Patterson.	$\langle f_i \rangle$	valeur moyenne de f_i pour une zone donnée de \vec{s} .
θ	l'angle de Bragg.	$F_{\vec{s}}$	facteur de structure au point \vec{s} .
		$F(khl)$	facteur de structure du plan hkl .
		F_o	facteur de structure observé.
		F_c	facteur de structure calculé.
		F_{PATT}	amplitude utilisée dans le calcul de $P(U, V, W)$.
		$F_{\vec{s}L}$	facteur de structure du plan $\vec{s}L$, se

(1) Adresse actuelle : Chemistry School, Institute of Technology, University of Minnesota, Minneapolis 14, Minnesota, États-Unis.

	trouvant sur la strate L du réseau réciproque.
α_s^*	l'angle de phase de F_s^* .
$F(\text{OOO})$	le nombre d'électrons dans la maille cristalline $= \sum_i^N Z_i$.
$U(hkl)$	facteur de structure unitaire du plan $hkl = F(hkl)/F(\text{OOO})$.
n_i	fraction du nombre total d'électrons associé à l'atome $i = Z_i/F(\text{OOO})$.
$S_{H'}$	le signe de $F(H')$ où $H' = h'k'l'$.
$\rho(\vec{r})$	la densité électronique à \vec{r} .
$\rho(x, y, z)$	la densité électronique au point (x, y, z) .
ρ_o	série de densité électronique observée.
ρ_c	série de densité électronique calculée.
$\rho_o - \rho_c$	série de « Fourier-différence ».
$P(\vec{K})$	fonction de Patterson.
$P(U, V, W)$	valeur de la fonction de Patterson au point (U, V, W) .
$P_{ij}(x, y, z)$	fonction de Patterson unidimensionnelle et théorique représentant le pic dû aux atomes i et j .
$\rho_L(x, y)$	projection généralisée de $\rho(x, y, z)$ sur le plan (001) , utilisant les spectres hkl .
$C_L(x, y)$	projection généralisée partielle — modulation cosinus.
$S_L(x, y)$	projection généralisée partielle — modulation sinus.
	$\rho_L(x, y) = C_L(x, y) + i S_L(x, y)$.
B	facteur d'agitation thermique.
k	facteur d'échelle absolue.
K	facteur d'échelle absolue calculé d'après les statistiques de Wilson — k^2 .
p	constant dans la fonction de forme $\exp(-\pi^2 s^2/p)$.
	$p = 7,25$ au cours de nos travaux.
R	rayon du cristal, supposé sphérique.
μ	coefficient linéaire d'absorption.
R_1	$\frac{\sum F_o - F_c }{\sum F_c }$.
R	$\frac{ F_o - F_c }{ F_o }$.
Δr_{ij}	erreur quadratique moyenne sur la position de l'atome i .
Δd_i	erreur quadratique moyenne sur la distance entre les atomes i et j .
U_u^*	transformée de Fourier de la fonction T_u^* .
T_u^*	fonction à transformer.
\vec{u} et \vec{t}	vecteurs de position associés à U_u^* et T_t^* respectivement.
α_t	l'angle de phase de T_t^* .

INTRODUCTION.

De nombreuses recherches sur les processus de nitration et de mercerisation de la cellulose ont été effectuées par Chedin et ses collaborateurs (1956) au Laboratoire Central des Services Chimiques de l'État.

Pour mieux comprendre le mécanisme de ces réactions et les structures des composés

obtenus, il serait souhaitable de mieux connaître la structure de l'acide nitrique et de la soude en phase aqueuse.

Si les méthodes actuelles pour étudier la structure d'un liquide ne donnent que des renseignements fragmentaires, il n'en est pas de même pour l'étude de la structure d'un corps cristallin. En effet, les développements récents des méthodes de résolution des structures cristallines (Lipson et Cochran, 1953), ont permis d'étudier des composés de plus en plus complexes, tout en augmentant la précision des résultats.

La connaissance de la structure de la phase cristalline est susceptible d'indiquer quelle serait la nature de la phase liquide. C'est pourquoi l'étude systématique des structures cristallines des hydrates de l'acide nitrique et de la soude a été entreprise dans ce laboratoire. Luzzati (1951, a, b; 1953, a, b) a déterminé les structures de l'acide nitrique anhydre ainsi que celles des deux hydrates contenant une et trois molécules d'eau. Deux hydrates de la soude ($\text{NaOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ont déjà été étudiés par Hemily (1953; 1957 a). Nous nous sommes proposés d'étendre ces travaux en étudiant les structures cristallines de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $2\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

En collaboration avec Hemily (Hemily et Wunderlich, 1957), nous avons déterminé les données cristallographiques de cinq autres hydrates.

Notons enfin que la série des hydrates de la soude nous offrirait un cas très favorable pour étudier le rôle de l'eau dans les hydrates.

Ces deux dernières études feront l'objet d'une communication ultérieure (Wunderlich, 1959).

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

A. PRÉPARATION DES CRISTAUX.

Pour la préparation des différents hydrates, nous nous sommes basés sur le diagramme binaire $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ établi par Pickering (1893).

Les cristaux ont été préparés en laissant lentement refroidir des solutions de soude (300 cm^3 environ), soit à la température ambiante, soit dans des bains de glace/sel ou de neige carbonique/éther selon la concentration de la solution.

Les cristaux ont été isolés par décantation

de la liqueur mère avant solidification totale. Nous nous sommes aperçus qu'après une première cristallisation, une solution ne donnait généralement plus qu'une masse microcristalline lors des essais ultérieurs.

B. MANIPULATION DES CRISTAUX.

Les hydrates de la soude fondent à des températures variant entre -27°C et $+65^{\circ}\text{C}$. Cependant toutes les manipulations de cristaux doivent être effectuées à basse température (-100°C ou en dessous) quel que soit le point de fusion, afin d'éviter l'absorption de l'humidité et de CO_2 de l'atmosphère. Les cristaux peuvent être conservés indéfiniment dans des tubes de Pyrex à bouchon métallique vissé, maintenus à -80°C dans de la neige carbonique.

Nous avons examiné et taillé les cristaux sur une platine de laiton partiellement immergée dans de l'air liquide (Luzzati, 1953, a).

C. PRISE DES SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYONS X.

Les données de diffraction de rayons X ont été obtenues à l'aide d'une chambre de Weissenberg sur laquelle avait été adapté un système de refroidissement (Richard, 1955). Celui-ci consistait essentiellement en un Dewar dans lequel on faisait bouillir de l'azote liquide, le gaz froid étant amené sur le cristal par un tube monté dans l'axe de la chambre.

Pour empêcher la condensation de la vapeur d'eau sur le sélecteur de strates nous faisons passer un débit d'air comprimé entre ce dernier et le film. Nous avons également fermé la fente du sélecteur par une feuille de polystyrène et bouché son extrémité par de la laine de verre afin de limiter la formation de glace sur le cristal.

Les températures auxquelles nous avons pris les clichés n'ont pas été contrôlées avec précision. Cependant nous avons respecté autant que possible les mêmes conditions expérimentales. Un thermomètre placé dans le jet d'azote froid indiquait -100°C environ.

Dans toutes nos expériences, nous avons utilisé les rayonnements $\text{K}\alpha$ et $\text{K}\beta$ du cuivre. Nous avons pu explorer le réseau réciproque jusqu'à une valeur de $s = 2 \sin \theta / \lambda = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$ grâce aux réflexions $\text{K}\beta$, dont les homologues $\text{K}\alpha$ se trouveraient au-dehors du film.

D. MESURE DES PARAMÈTRES.

Les paramètres des mailles élémentaires ont été mesurés sur les clichés de Weissenberg. Le rayon de la chambre étant mal défini, nous avons superposé sur les clichés des équateurs le diagramme de Debye-Scherrer d'un fil d'aluminium pur, dont les lignes donnent des points de repère de $\sin \theta$ le long du cliché.

Nous avons calculé les angles β à la fois par la méthode de Buerger (1942) (« Angular Lag ») et en utilisant la relation :

$$\cos \beta = (\hbar^2 a^{*2} + l^2 c^{*2} - s_{hol}^2) / 2 \hbar l a^* c^* \quad (s = 2 \sin \theta / \lambda)$$

cette dernière donnant des valeurs plus précises.

E. MESURE DES INTENSITÉS.

Nous avons enregistré les taches par la méthode des films superposés, la chambre permettant d'en mettre jusqu'à 6. Toutes les mesures d'intensité ont été faites par comparaison visuelle avec une échelle de densité, prise avec le même cristal chaque fois que cela fut possible.

La correction tenant compte des facteurs de Lorentz, de polarisation et de Cox et Shaw a été faite rapidement grâce à l'abaque construite par Lu (1943). Ce graphique donne la valeur globale de la correction en fonction de l'angle d'équi-inclinaison μ et du vecteur \vec{s} de position dans l'espace réciproque. Quand l'angle μ dépassait 35° , nous avons utilisé le facteur analogue :

$$\frac{1 + \cos^2 2 \theta_{hkl}}{\sin 2 \theta_{hkl}} \cdot \frac{\sin \theta_{hkl}}{\sin \theta_{hol}}$$

En raison des difficultés expérimentales nous n'avons pas pu mesurer la forme des cristaux. Par conséquent, nous n'avons pas affecté les intensités d'un facteur d'absorption, sauf très grossièrement dans le cas de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (voir partie II, 1959).

F. MESURES DE DENSITÉ.

La densité des cristaux a été mesurée par une méthode de flottaison où l'on fait varier la densité du liquide par changement de température. Connaissant le coefficient de dilatation

thermique du liquide, on peut mesurer la densité du cristal à la température de flottaison. Cette méthode permet d'obtenir rapidement à 1 % près des valeurs de densité variant de 0,8 à 2,5 g.cm⁻³, environ, à des températures s'échelonnant de -100° C à +200° C environ. (Nous avons exposé cette méthode en détail dans une communication antérieure (Wunderlich, 1958).

G. ANALYSES CHIMIQUES.

Nous avons effectué des analyses chimiques sur huit des neuf phases étudiées. Nous avons déterminé la teneur en sodium par gravimétrie et l'alcalinité par titration avec une solution d'acide sulfurique étalon.

H. CALCULS.

Les calculs numériques des séries de Fourier : fonctions de Patterson, distribution de densité électronique et de « Fourier-différence » et projections généralisées ont été effectués soit avec les bandelettes de Beevers et Lipson, soit à l'aide du calculateur électronique « Gamma » (Bull). Nous nous sommes également servis du calculateur « Gamma » pour les calculs numériques des facteurs de structure.

Pour l'affinement de la structure de 2NaOH.7H₂O, les cycles successifs de calculs des phases, des facteurs de structure, et de la densité électronique, ou des projections généralisées ont été effectués rapidement, grâce au photosommateur harmonique de von Eller (1955, a).

Cet appareil permet de calculer par analogie optique des transformées de Fourier bidimensionnelles à spectre discontinu.

Soit à calculer la fonction :

$$U_u = \sum_i T_i \cos 2\pi (\vec{u} \cdot \vec{t} + \alpha_i)$$

où T_i représente la fonction à transformer, \vec{u} et \vec{t} sont les vecteurs de position correspondant à U_u et T_i respectivement, α_i est la phase de T_i . La fonction U_u est obtenue par intégration sur émulsion photosensible. Les valeurs discrètes de T_i sont introduites sous forme de temps de pose, l'intensité de chaque T_i étant modulée par une fonction cosinus de fréquence et d'orientation \vec{t} , présentant à l'origine une phase α_i .

Pour la mesure des phases α_i des facteurs

de structure F_s , l'expression générale devient, pour les facteurs F_s de la strate L du réseau réciproque :

$$|F_{sL}| \exp i \alpha_{sL} = \sum_i Z_i \exp 2\pi i (\vec{r}_i \cdot \vec{s} + Lz_i).$$

Notons que les intensités Z_i remplacent les valeurs de f_i d'une transformée de Fourier à spectre continu. Ceci correspond à construire une structure hypothétique formée d'atomes « ponctuels » de « poids » proportionnel à leur nombre atomique. Cette restriction ne perturbe que peu les résultats, mais est susceptible de fournir des phases erronées quand $|F_s|$ est faible pour des structures contenant plus d'un élément.

Pour atténuer cet effet, nous avons divisé le réseau réciproque en plusieurs zones de \vec{s} , calculant pour chaque zone les valeurs moyennes de f_{Na} et f_o . En répétant le calcul pour chaque rapport de $\langle f_{Na} \rangle / \langle f_o \rangle$ nous nous rapprochons donc d'une structure contenant des atomes « réels ». Cette amélioration a introduit encore plusieurs changements de phase, non seulement comme on pouvait s'y attendre, pour les facteurs de structure faibles, mais également pour quelques facteurs plus importants.

Ajoutons enfin que nous avons utilisé les valeurs de f_{Na} en fonction de $\sin \theta$ publiées par Mac Gillavry et al. (1955), celles de f_o données par Hoerni et Ibers (1954).

LA STRUCTURE CRISTALLINE DE NaOH.H₂O (1)

REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

Le monohydrate de soude est obtenu à partir de solutions titrant de 51 à 74 % de soude, les points de congélation étant pour ces limites de +12° C et +62° C respectivement. Les cristaux fondent à +65° C, ce qui correspond bien au diagramme de phase de Pickering (1893) (fig. I-1) qui, pour NaOH = 70 % donne un point de congélation égal à 63,3° C.

Les cristaux se présentent sous forme de lamelles, se courbent facilement et se brisent avec une cassure dentelée.

(1) Cette étude a déjà fait l'objet d'une note préliminaire (Wunderlich, 1957).

Il existe un plan de clivage parfait perpendiculaire à l'axe \vec{b} , les feuillets pouvant être séparés avec la même facilité que dans un mica.

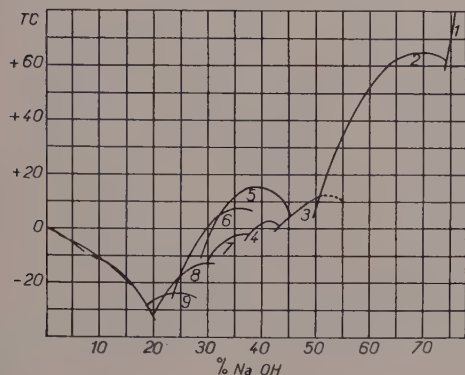


FIG. I-1. — Diagramme binaire soude/eau de Pickering.

Ordonnée : Température de congélation

Abscisse : pour cent de NaOH

Courbe 1 : NaOH	Courbe 2 : NaOH.H ₂ O
3 : NaOH.2 H ₂ O	4 : NaOH.3, 11 H ₂ O
5 : NaOH.3,5 H ₂ O	6 : NaOH.4 H ₂ O (α)
7 : NaOH.4 H ₂ O (β)	8 : NaOH.5 H ₂ O
9 : NaOH.7 H ₂ O	

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES.

NaOH.H₂O cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$\begin{aligned} a &= 6,21 \pm 0,03 \text{ \AA} \\ b &= 11,72 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 6,05 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ V &= 440 \pm 4 \text{ \AA}^3. \end{aligned}$$

Les clichés de Weissenberg présentent les extinctions systématiques suivantes :

$$\begin{aligned} okl &\text{ avec } l = 2n + 1 \\ hol &\text{ — } h = 2n + 1 \\ hko &\text{ — } k = 2n + 1. \end{aligned}$$

Celles-ci indiquent sans équivoque le groupe spatial Pcab — D_{2h}¹⁵.

La densité des cristaux a été mesurée dans l'iodure de butyle normal à — 65°C et dans dichlorodifluorométhane (« Fréon ») à — 104°C. Les valeurs obtenues sont 1,75 et 1,74 g.cm⁻³ respectivement. La densité calculée pour 8 unités asymétriques de NaOH.H₂O par maille élémentaire est égale à 1,72 ± 0,02 g. cm⁻³.

Par conséquent tous les atomes sont dans les positions générales :

$$\begin{aligned} &\pm (x, y, z); \pm \left(\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z\right); \\ &\pm \left(x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right); \pm \left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z\right). \end{aligned}$$

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE.

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ que nous calculons pour localiser les atomes dans le cristal est la transformée de Fourier des facteurs de structure F_s^* ,

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_s |F_s^*| \cos 2\pi (\vec{r} \cdot \vec{s} + \alpha_s^*).$$

La résolution d'une structure se réduit essentiellement à déterminer les valeurs des angles de phase α_s^* , car l'expérience nous permet d'obtenir seulement les modules de F_s^* .

Par contre la fonction de Patterson est la transformée de Fourier, non de F_s^* , mais de F_s^{*2} et peut s'écrire :

$$P(\vec{R}) = \frac{1}{V} \sum_s F_s^{*2} \cos 2\pi (\vec{R} \cdot \vec{s}).$$

Cette fonction est périodique, réelle, centrosymétrique et peut être calculée directement d'après les données expérimentales. Elle représente la distribution de toutes les distances interatomiques dans le cristal. C'est justement cette distribution qui nous permet, en principe, de dériver les positions de tous les atomes.

Si le cristal contient des éléments de symétrie autres qu'un centre d'inversion, les extrémités des vecteurs correspondant à des paires d'atomes reliés par ces éléments de symétrie se trouvent sur des sections ou des lignes particulières, dans $P(\vec{R})$. Ce sont les sections ou les lignes de Harker. On y trouve non seulement les pics de Harker qui donnent directement les coordonnées des atomes mais généralement d'autres pics se trouvant fortuitement sur ces lignes ou sections, ou à leur voisinage immédiat.

De même que pour $\rho(\vec{r})$, $P(\vec{R})$ peut être calculé dans trois dimensions ou plus aisément en projetant la fonction sur des plans du cristal.

Nous avons déterminé la structure de NaOH.H₂O en analysant les trois sections de Harker $P\left(\frac{1}{2}, V, W\right)$, $P\left(U, \frac{1}{2}, W\right)$ et $P\left(U, V, \frac{1}{2}\right)$ ainsi que la projection de Patterson $P(U, V)$.

Ces trois fonctions sont représentées sur la figure I-2. A titre de comparaison, nous y avons indiqué les vecteurs interatomiques calculés à partir des coordonnées définitives.

La projection généralisée (Cochran et Dyer, 1952) de la fonction $\rho(x, y, z)$ sur un plan perpendiculaire à l'axe \vec{c} , par exemple, est définie par la relation :

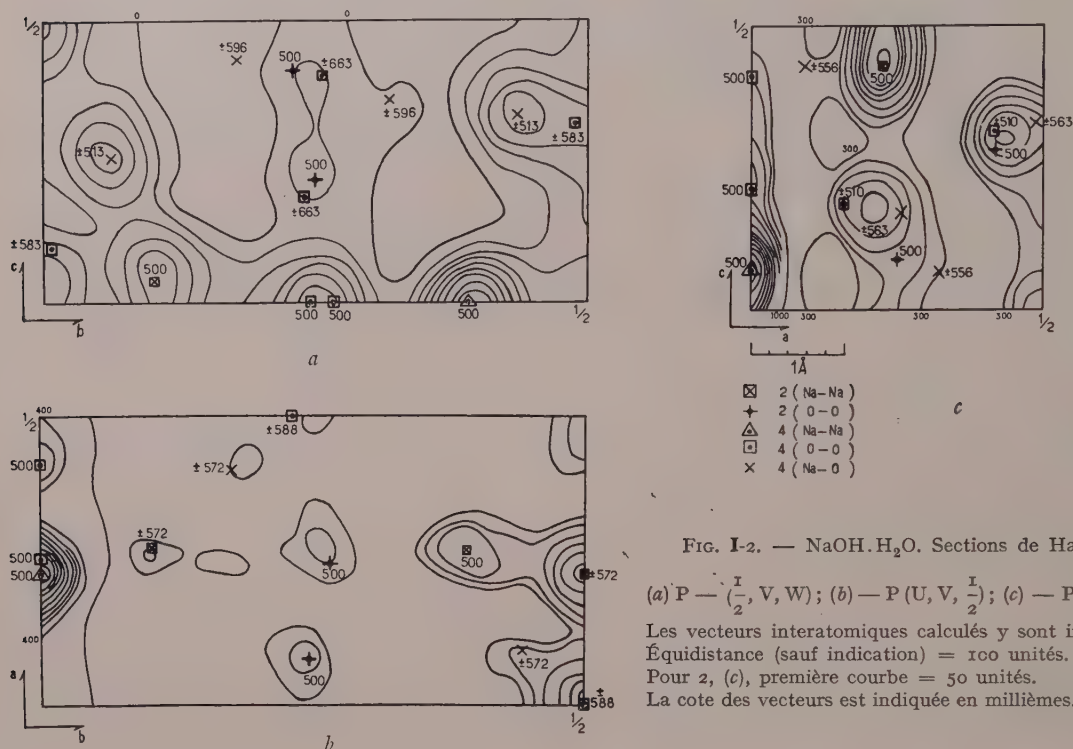


FIG. I-2. — NaOH.H₂O. Sections de Harker.

(a) $P - \frac{1}{2}, V, W$; (b) $P(U, V, \frac{1}{2})$; (c) $P(U, \frac{1}{2}, W)$.

Les vecteurs interatomiques calculés y sont indiqués.
Équidistance (sauf indication) = 100 unités.
Pour 2, (c), première courbe = 50 unités.
La cote des vecteurs est indiquée en millièmes.

Nous avons d'abord localisé l'atome de sodium à l'aide des sections de Harker. Les positions des atomes d'oxygène ont été trouvées sur la projection $P(U, V)$, en cherchant les vecteurs (Na-O) correspondant aux vecteurs \vec{R} égal à $(r_i - r_j)$ et $(r_i + r_j)$. Les sections de Harker ont servi à confirmer les positions obtenues ainsi qu'à fournir les coordonnées z des atomes d'oxygène.

AMÉLIORATION DES PARAMÈTRES ATOMIQUES.

L'amélioration des positions atomiques a été effectuée sur les trois projections (x, y) , (y, z) et (x, z) . Nous avons calculé des projections de densité électronique et pour finir des séries de « Fourier-Différence » ($\rho_o - \rho_c$) quand les calculs successifs de facteurs de structures F_o n'indiquaient plus de changement de phase α_o .

$$\rho_L(x, y) = \frac{1}{A} \sum_k \sum_h F(hkL) \exp - 2\pi i(hx + ky).$$

Dans le cas d'une structure centrosymétrique nous avons :

$$|\rho_L(x, y)| = \left[C_L^2(x, y) + S_L^2(x, y) \right]^{1/2}$$

où

$$C_L(x, y) = \frac{1}{A} \sum_h \sum_k F(hkL) \cos 2\pi(hx + ky),$$

et

$$S_L(x, y) = -\frac{1}{A} \sum_h \sum_k F(hkL) \sin 2\pi(hx + ky).$$

Nous avons calculé les trois fonctions $C_1(x, y)$, $S_1(x, y)$, et $\rho_1(x, y)$, pour NaOH.H₂O.

La fonction $\rho_L(x, y)$ a la même apparence que $\rho(x, y)$ mais les hauteurs des pics diminuent lorsque L croît. Les hauteurs des pics de

$C_L(x, y)$ et $S_L(x, y)$ seront fonction de $\cos 2\pi Lz_i$ et $\sin 2\pi Lz_i$ respectivement par rapport à $\rho(x, y)$.

Les coordonnées z peuvent donc être obtenues en utilisant les relations :

$$\cos 2\pi Lz_i = \frac{C_L(x, y)}{\rho(x, y)} \Big|_i$$

$$\text{et } \sin 2\pi Lz_i = \frac{S_L(x, y)}{\rho(x, y)} \Big|_i$$

ou encore

$$\text{tg } 2\pi Lz_i = \frac{S_L(x, y)}{C_L(x, y)} \Big|_i$$

De plus, des valeurs indépendantes des coordonnées x , et y sont données par $C_L(x, y)$, et $S_L(x, y)$ ainsi que par $\rho_L(x, y)$.

Dans le cas présent ces valeurs de x et y sont bien plus précises que celles déterminées sur la projection équatoriale puisqu'elles dépendent d'environ deux fois plus de facteurs de structure (la strate hkl ne présentant pas les extinctions de l'équateur).

La fonction $\rho_1(x, y)$, représentée sur la figure I-3, montre trois pics bien résolus correspondant aux atomes de sodium et d'oxygène.

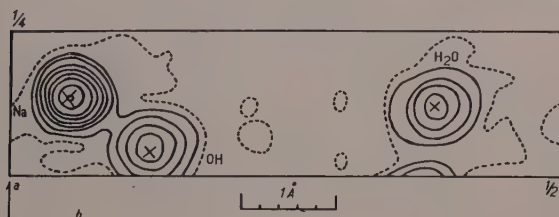


FIG. I-3. — NaOH.H₂O. La projection généralisée $|\rho_1(x, y)|$

Équidistance = 25 unités ; tirets = 10 unités

X : Positions définitives des atomes.

Sur la projection $\rho(x, z)$ les atomes d'oxygène empiètent les uns sur les autres, ce qui gêne la détermination précise de leurs coordonnées x et z .

Au contraire les valeurs de $\cos 2\pi Ky_i$ avec $K = 1$, pour les atomes d'oxygène, sont élevées mais de signes opposés. Par conséquent la projection généralisée partielle $C_1(x, z)$ conduit à une très bonne résolution des positions atomiques pour ces deux atomes. Sur la figure I-4, nous comparons les fonctions $\rho(x, z)$ et $C_1(x, z)$.

La structure étant dès lors connue avec une bonne précision, nous avons utilisé les données à trois dimensions. Un calcul de facteurs de

structure $F(hkl)$ nous a permis de représenter graphiquement la relation :

$$\ln \langle F_o/F_o \rangle = \ln k + B \sin^2\theta / \lambda^2.$$

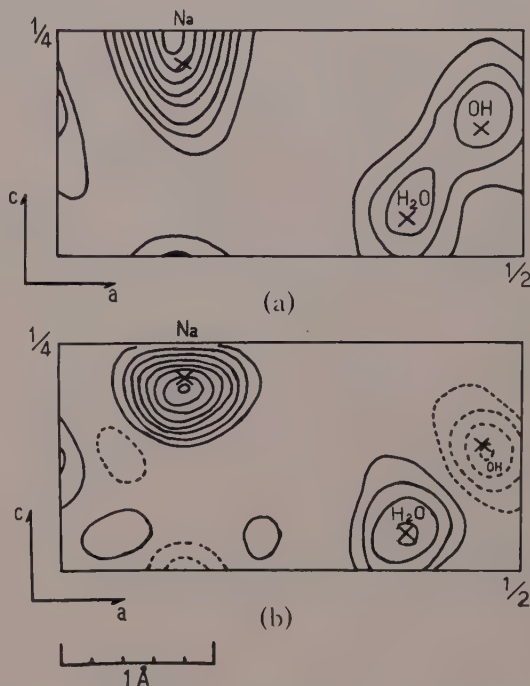


FIG. I-4. — NaOH.H₂O. (a) Projection $\rho(x, z)$. (b) Projection généralisée partielle $C_1(x, z)$.

Équidistance = 50 unités

Dans 4(b), la courbe zéro est omise et les courbes négatives sont en tirets.

X : Positions définitives des atomes.

La courbe obtenue semblait indiquer que le facteur d'agitation thermique B était pratiquement nul et que le facteur d'échelle était presque égal à l'unité. Pour le facteur $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ on trouve 0,203.

De plus au cours de nos tentatives pour localiser les atomes d'hydrogène nous avons calculé une série de « densité-différence » dans trois dimensions. On y a trouvé 17 pics dont les hauteurs étaient de l'ordre de ce que l'on pouvait escompter pour des atomes d'hydrogène. Nous avons été surpris de constater des dépressions atteignant $-5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ aux positions des atomes de sodium et d'oxygène. Ces dépressions indiquaient nettement qu'il existait un facteur d'agitation thermique et que k était supérieur à l'unité, résultat en contradiction avec ce que nous venons de dire à l'ins-

tant. Nous avons invoqué les facteurs d'absorption ($\mu = 33,5 \text{ cm}^{-1}$) et d'extinction secondaire pour expliquer pour quelle raison les rapports F_o/F_c aux faibles valeurs de $\sin^2\theta$ étaient si peu élevés. Ces deux facteurs diminuent les intensités des faisceaux diffractés et influent surtout pour les valeurs de $\sin \theta$ inférieures à 0,600. Par ailleurs, il est aisément concevable que, pour des cristaux lamellaires, de dimensions très variables et recouverts de liqueur mère, ces deux facteurs pourraient jouer un rôle important.

Il est regrettable que les difficultés expérimentales aient rendu impossible toute mesure de la forme des cristaux, ce qui aurait été nécessaire pour tenir compte des effets d'absorption.

Cependant, en supposant les cristaux sphériques, ce qui est bien loin de la vérité, nous avons appliqué une correction pour l'absorption en fonction de $\sin \theta$ (Evans et Ekstein, 1952). Par essai et erreur nous avons trouvé que les écarts entre $|F_o|$ et $|F_c|$ sont moindres quand on prend $B = 2,38 \text{ Å}^2$, $k = 2,1$ et $\mu R = 2,0$, ce qui correspondrait à un cristal sphérique de rayon $R = 0,6 \text{ mm}$. Après cette correction, le facteur R_1 est ramené de 0,203 à 0,174.

Sur le tableau I-III de facteurs de structure, nous pouvons noter que, pour la plupart des $|F_o|$ élevés, $|F_c|$ est supérieur à $|F_o|$ pour les faibles valeurs de $\sin \theta$, cet effet pouvant être attribué aux effets d'extinction secondaire. Il faut préciser que ce sont justement les facteurs de structure dont les valeurs de $\sin \theta$ sont comprises entre 0 et 0,5 environ qui sont influencés par les effets de diffraction dus aux atomes d'hydrogène. La contribution à F_c des atomes d'hydrogène devient négligeable pour des valeurs de $\sin \theta$ plus élevées.

Dans de telles circonstances, nous avons jugé que l'affinement de cette structure serait sans signification et nous avons renoncé à localiser les atomes d'hydrogène.

Nous présentons sur le tableau I-I les coordonnées définitives des atomes de sodium et d'oxygène.

TABLEAU I-I. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Coordonnées définitives des atomes.

ATOME	x	y	z
Na	0,136	0,053	0,214
O(H_2O)	0,123	0,383	0,956
O(OH)	0,040	0,126	0,858

DISCUSSION DE L'ERREUR.

Il existe deux méthodes principales pour évaluer la précision des paramètres atomiques obtenus. L'une, développée par Luzzati (1952), est une méthode statistique, basée sur l'hypothèse que les écarts entre $|F_o|$ et $|F_c|$ sont dus exclusivement aux erreurs sur les positions atomiques. Cette méthode donne toujours une surestimation de l'erreur moyenne sur les paramètres atomiques ($\overline{\Delta r_i}$), mais on constate malheureusement que plus on s'approche de la solution, moins la méthode devient valable, surtout si l'on sait que les erreurs expérimentales sont importantes.

L'autre méthode, due à Cruickshank (1949), tient compte de toutes les erreurs mais exige que les valeurs de Δr_i soient faibles. Par conséquent, cette méthode sous-estime les erreurs sur les positions atomiques.

En calculant la fonction R de Luzzati :

$(R = | |F_o| - |F_c| | / |F_o|)$ en fonction de $\sin \theta$) nous avons obtenu une valeur de $\overline{\Delta r_i}$ égale à 0,05 Å. Dans le calcul de Cruickshank, l'erreur moyenne $\overline{\Delta r_i}$ est donnée par l'expression :

$$\Delta r_i = | \text{grad} (\rho_o - \rho_c) |_i / \delta^2 \rho_o / \delta r^2)_i.$$

Nous avons relevé la valeur moyenne de $| \text{grad} (\rho_o - \rho_c) |$ en 150 points quelconques de la « série-différence » à trois dimensions, en excluant les valeurs de $(\rho_o - \rho_c)$ près des positions des atomes de sodium et d'oxygène.

Nous avons trouvé que $\overline{\Delta r_i}$ est de l'ordre de 0,005 Å.

Cette valeur est dix fois inférieure à celle déterminée par la méthode de Luzzati et nous pensons qu'elle est la plus valable pour deux raisons.

TABLEAU I-II. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Les valeurs successives de R_1
après chaque stade d'affinement.

okl ...	0,347	0,158		0,157	0,118
hol ...	0,312	0,238	0,179	0,161	0,154
hko ...	0,401	0,203	0,189	0,138	0,174
hkl ...				0,203	0,174

(1) Les derniers calculs de la fonction $(\rho_o - \rho_c)$ en projection ne présentent que de très faibles gradients près des positions des atomes

TABLEAU I-III. — NaOH.H₂O. Tableau de facteurs de structure observés et calculés.*h k o*

<i>h k</i>	<i>I</i> / <i>2 F</i> _o	<i>I</i> / <i>2 F</i> _c	<i>h k</i>	<i>I</i> / <i>2 F</i> _o	<i>I</i> / <i>2 F</i> _c	<i>h k</i>	<i>I</i> / <i>2 F</i> _o	<i>I</i> / <i>2 F</i> _c
0 0	—	108	2 6	3,6	1,6	4 12	3,0	4,5
0 2	25,2	33,6	2 8	10,9	10,3	5 2	7,2	4,6
0 4	33,0	— 37,7	2 10	1,9	1,3	5 4	11,2	10,3
0 6	22,2	— 15,1	2 12	3,8	— 3,2	5 6	16,2	17,8
0 8	3,3	3,9	2 14	< 0,7	0,2	5 3	4,4	4,5
0 10	10,1	— 9,8	3 2	13,2	— 8,0	5 10	6,6	— 6,4
0 12	12,1	— 14,7	3 4	12,0	— 9,7	5 12	6,1	— 4,0
1 2	4,9	— 5,0	3 6	9,1	— 9,2	6 0	4,8	4,1
1 4	23,4	— 19,6	3 8	5,7	— 6,0	6 2	4,6	3,1
1 6	26,9	— 23,4	3 10	< 1,4	0,7	6 4	1,3	0,9
1 8	9,4	— 9,5	3 12	5,2	4,7	6 6	2,5	— 1,2
1 10	4,4	4,3	4 0	27,8	— 25,2	6 8	3,4	— 2,2
1 12	8,0	7,0	4 2	18,4	— 16,1	7 2	4,9	— 5,3
1 14	3,9	3,4	4 4	1,7	0,4	7 4	1,7	1,3
2 0	17,4	16,8	4 6	11,2	8,2	7 6	5,5	6,7
2 2	6,7	— 3,6	4 8	9,1	7,1	8 0	5,3	5,5
2 4	18,3	— 16,9	4 10	4,8	5,2	8 2	3,8	3,4
<i>h k l</i>								
1 1	4,2	2,8	2 12	1,2	2,3	4 9	3,2	— 2,0
1 2	3,1	0,3	2 13	1,8	2,4	4 10	2,4	— 2,2
1 3	< 1,2	1,8	2 14	< 0,5	0,2	4 11	1,6	— 1,7
1 4	19,1	19,8	3 1	9,6	8,3	4 12	2,6	— 3,1
1 5	3,6	2,7	3 2	22,5	23,9	5 1	3,9	4,0
1 6	19,7	— 22,0	3 3	11,2	— 12,1	5 2	6,7	6,9
1 7	1,7	— 0,1	3 4	16,7	17,5	5 3	4,7	— 4,7
1 8	1,1	— 4,0	3 5	9,1	— 9,4	5 4	5,8	5,2
1 9	5,5	— 4,2	3 6	5,8	5,7	5 5	4,4	— 4,6
1 10	6,6	5,3	3 7	6,8	7,1	5 6	2,3	1,4
1 11	3,4	— 3,1	3 8	3,8	4,7	5 7	2,9	2,8
1 12	3,6	3,3	3 9	7,8	7,8	5 8	< 1,2	1,2
1 13	< 1,0	0,7	3 10	< 1,4	2,3	5 9	3,1	4,0
1 14	< 0,7	1,6	3 11	< 1,2	— 0,8	5 10	< 0,8	1,0
2 0	15,6	— 16,5	3 12	4,0	— 3,8	6 0	11,6	11,6
2 1	21,8	— 20,8	3 13	1,9	— 2,6	6 1	1,7	1,7
2 2	19,4	— 22,5	3 14	3,8	5,4	6 2	7,2	6,5
2 3	21,6	— 23,8	4 0	14,2	12,9	6 3	3,9	3,3
2 4	14,5	— 18,6	4 1	6,1	— 4,2	6 4	1,9	— 0,6
2 5	4,0	4,9	4 2	4,6	3,9	6 5	2,8	1,5
2 6	9,8	7,6	4 3	3,6	— 3,2	6 6	3,1	— 2,2
2 7	9,3	8,4	4 4	6,0	— 5,2	6 7	< 1,0	— 0,7
2 8	16,5	19,1	4 5	6,1	4,4	6 8	2,5	— 2,9
2 9	3,1	— 4,2	4 6	2,1	— 1,4	6 9	1,0	0,4
2 10	9,7	11,4	4 7	3,6	3,2	6 10	3,8	4,6
2 11	3,4	— 4,8	4 8	1,5	1,4	7 1	1,6	— 0,7
7 2	6,3	— 4,4	7 4	5,5	— 5,5			
7 3	3,0	2,3	7 5	1,6	1,9			

de sodium et d'oxygène qui correspondent à des déplacements de quelques millièmes d'Angström seulement.

(2) Comme nous l'avons déjà constaté, les écarts entre $|F_o|$ et $|F_c|$ étaient dus surtout aux erreurs expérimentales (résultat des effets d'absorption et d'extinction, par exemple).

Étant donné que la méthode de Cruickshank sous-estime l'erreur nous avons admis qu'une valeur intermédiaire, de l'ordre de 0,015 Å, serait plus proche de la vérité.

L'erreur moyenne sur une distance interatomique est donnée par la relation :

$$\overline{\Delta d_{ij}} = (\overline{\Delta r_i^2} + \overline{\Delta r_j^2})^{1/2} \\ \simeq \sqrt{2} \overline{\Delta r_i}.$$

Pour NaOH.H₂O, $\overline{\Delta d_{ij}}$ serait de l'ordre de 0,025 Å environ.

On peut montrer (Cruickshank, 1949) que pour une erreur moyenne $\overline{\Delta r_{ij}} = 0,015$ Å, deux liaisons interatomiques voisines peuvent être considérées comme égales tant qu'elles ne diffèrent pas d'au moins 0,05 Å.

Finalement nous donnons sur le tableau I-II les valeurs successives du facteur

$$R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$$

après chaque stade d'affinement. Le facteur R_1 ne peut pas être utilisé pour comparer la précision de deux structures, car il dépend à la fois de la forme de f_i et de la limite de δ . Cependant, dans une même structure, la diminution du facteur R_1 , à chaque stade du processus d'affinement, indique une amélioration des positions atomiques.

Dans le tableau I-III, nous présentons à titre d'exemple, les valeurs des facteurs de structure observés et calculés pour les strates hko et hki .

La liste complète des facteurs de structure peut être obtenue par simple demande adressée à l'auteur.

DISCUSSION DE LA STRUCTURE.

La structure est formée de feuillets illimités perpendiculaires à l'axe \vec{b} (voir fig. I-5). La distance de séparation des feuillets est égale à 3,11 Å, ce qui pourrait correspondre à une très faible liaison-hydrogène entre deux atomes d'oxygène. Une telle structure explique bien le clivage parfait parallèle au plan (010).

Ces feuillets sont composés de tétraèdres déformés, dont le centre est occupé par l'atome de sodium. Les sommets de chaque tétraèdre

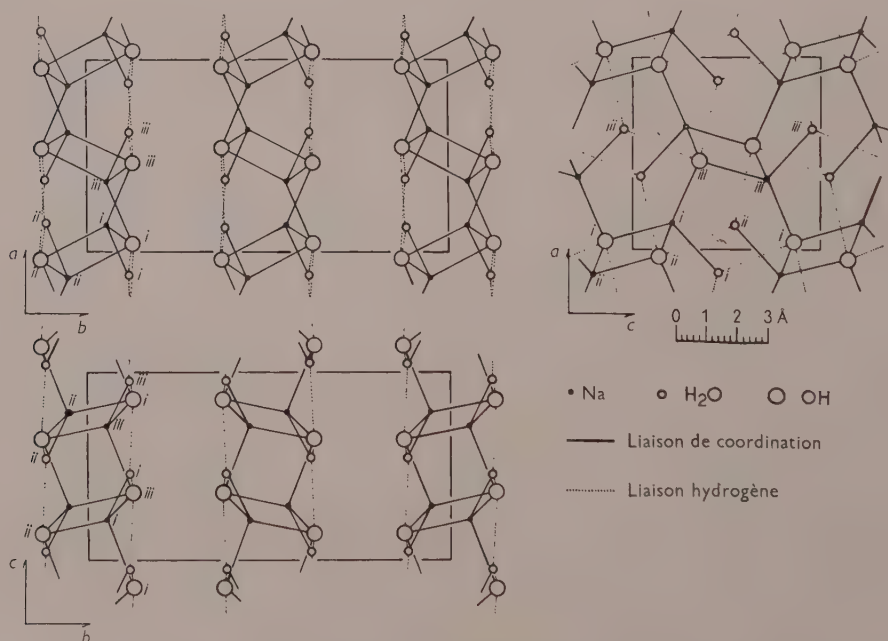


FIG. I-5. — NaOH.H₂O. Projections de la maille élémentaire avec l'emplacement des atomes.

Dans la projection (x, z), seul le feuillet à $y = 0$ est représenté.

sont occupés par trois groupes OH et une molécule d'eau. (Nous verrons dans une communication ultérieure (Wunderlich, 1959) comment l'entourage de l'ion OH^- et H_2O nous a permis de distinguer entre ces groupes).

Chaque tétraèdre partage une arête joignant 2 groupes OH avec un autre tétraèdre formant ainsi l'ensemble centrosymétrique, représenté dans la figure I-6.

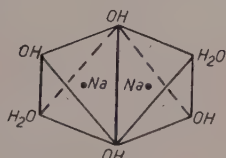


FIG. I-6. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ensemble centrosymétrique de deux tétraèdres $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3$ partageant une arête.

Ces paires de tétraèdres sont à leur tour reliées entre elles en partageant les quatre sommets occupés par les groupes OH, c'est-à-dire, les deux sommets aux extrémités de l'arête commune et deux autres, symétriques par rapport au centre.

Enfin un réseau de liaisons-hydrogène liant chaque groupe OH à deux molécules d'eau,

et chaque molécule d'eau à deux groupes OH, assure la cohésion intérieure des feuillets.

Nous remarquons sur la figure I-5, que chaque feuillet est lui-même formé de couches d'atomes parallèles au plan (010).

Les atomes de sodium se trouvent à $y = \pm 0,053$ et les atomes d'oxygène forment un plan moyen situé à $y = \pm 0,122$ environ.

Les atomes d'hydrogène prenant part aux liaisons-hydrogène sont dans les plans moyens des atomes d'oxygène.

Les distances et les angles interatomiques sont portés sur les tableaux I-IV, et V respectivement. Nous avons également représenté sur la figure I-7, l'entourage immédiat des atomes de sodium et d'oxygène.

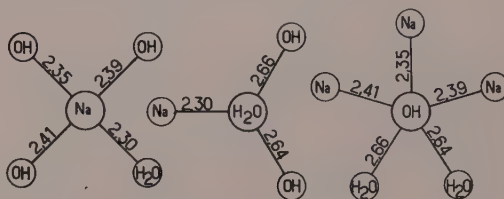


FIG. I-7. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Schéma de la disposition des atomes.
Distances interatomiques en Å.

TABLEAU I-IV (1). — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Distances interatomiques en Å.

$\text{Na}(\text{i}) - \text{OH}(\text{i})$	2,39	$\text{OH}(\text{ii}) - \text{H}_2\text{O}(\text{i})$	3,46
$\text{Na}(\text{i}) - \text{OH}(\text{ii})$	2,41	$\text{OH}(\text{ii}) - \text{OH}(\text{iii})$	4,48
$\text{Na}(\text{i}) - \text{OH}(\text{iii})$	2,35	$\text{OH}(\text{iii}) - \text{H}_2\text{O}(\text{i})$	3,67
$\text{Na}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{i})$	2,30	$\text{Na}(\text{i}) - \text{Na}(\text{ii})$	3,33
$\text{OH}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{i})$	2,64	$\text{Na}(\text{i}) - \text{Na}(\text{iii})$	3,34
$\text{OH}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{iii})$	2,66	$\text{Na}(\text{ii}) - \text{Na}(\text{iii})$	3,37
$\text{OH}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{ii})$	3,76	$\text{Na}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{ii})$	2,82
$\text{OH}(\text{i}) - \text{OH}(\text{ii})$	3,45	$\text{Na}(\text{iii}) - \text{H}_2\text{O}(\text{ii})$	2,70
$\text{OH}(\text{i}) - \text{OH}(\text{iii})$	3,99	$\text{H}_2\text{O}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{iii})$	3,41
		$\text{OH} - \text{H}_2\text{O}(\text{entre feuillets})$	3,11

TABLEAU I-V (1). $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Angles de liaison.

$\text{OH}(\text{i}) - \text{Na}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{i})$	106°	$\text{Na}(\text{i}) - \text{OH}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{i})$	156°
$\text{OH}(\text{i}) - \text{Na}(\text{i}) - \text{OH}(\text{ii})$	92°	$\text{Na}(\text{i}) - \text{OH}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{iii})$	87°
$\text{OH}(\text{i}) - \text{Na}(\text{i}) - \text{OH}(\text{iii})$	115°	$\text{Na}(\text{i}) - \text{OH}(\text{i}) - \text{Na}(\text{ii})$	88°
$\text{OH}(\text{ii}) - \text{Na}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{i})$	95°	$\text{Na}(\text{i}) - \text{OH}(\text{i}) - \text{Na}(\text{iii})$	89°
$\text{OH}(\text{ii}) - \text{Na}(\text{i}) - \text{OH}(\text{iii})$	141°	$\text{Na}(\text{ii}) - \text{OH}(\text{i}) - \text{Na}(\text{iii})$	90°
$\text{OH}(\text{iii}) - \text{Na}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{i})$	104°	$\text{Na}(\text{ii}) - \text{OH}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{ii})$	68°
$\text{Na}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{i}) - \text{OH}(\text{i})$	109°	$\text{Na}(\text{ii}) - \text{OH}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{iii})$	64°
$\text{Na}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{i}) - \text{OH}(\text{iii})$	124°	$\text{Na}(\text{iii}) - \text{OH}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{ii})$	88°
$\text{OH}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{i}) - \text{OH}(\text{iii})$	125°	$\text{Na}(\text{iii}) - \text{OH}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{iii})$	154°
		$\text{H}_2\text{O}(\text{i}) - \text{OH}(\text{i}) - \text{H}_2\text{O}(\text{iii})$	80°

(1) Les indicateurs (i) (ii) et (iii) sont les mêmes que ceux utilisés dans la fig. I-5.

L'atome de sodium.

Comme nous l'avons déjà dit, l'atome de sodium est au centre d'un tétraèdre déformé, composé de trois groupes OH et d'une molécule d'eau. Cette déformation se manifeste surtout pour les angles de liaisons. (L'angle tétraédrique pour un polyèdre régulier est égal à $109^{\circ}28'$). Les distances Na — O, elles aussi, présentent une variation ($2,36 \pm 0,06$ Å), mais comme nous l'avons indiqué dans la partie concernant la précision des positions atomiques, des écarts inférieurs à 0,05 Å environ ne sont pas significatifs. Cette distance moyenne (2,36 Å) est en bon accord avec la somme des rayons ioniques de Na^+ et O^{2-} (2,35 Å) (Pauling, 1940).

De plus deux autres molécules d'eau sont distantes de 2,70 et 2,82 Å de chaque ion Na^+ , ce qui correspond à des attractions électrostatiques faibles.

Nous n'avons pas jusqu'ici considéré ces molécules d'eau dans la sphère de coordination de Na^+ . Du tétraèdre original, en ne tenant compte que des quatre voisins les plus proches de Na^+ , nous passons à une bipyramide trigonale, en prenant la molécule d'eau à 2,70 Å, et finalement à un octaèdre si l'on fait intervenir l'autre molécule d'eau.

Ces trois polyèdres sont tous déformés par rapport aux polyèdres réguliers et pour simplifier la discussion, nous ne tenons compte que du tétraèdre en tant que polyèdre de coordination.

Il faudrait mentionner ici que les règles de Pauling (1940) ne s'appliquent guère à cette structure. En premier lieu, le rapport des rayons ioniques des ions Na^+ et O^{2-} est égal à 0,68, ce qui exigerait, d'après la première règle de Pauling, que la coordination de l'atome de sodium soit octaédrique. Mais nous venons de voir que l'on ne peut admettre une coordination octaédrique, qu'en tenant compte des deux liaisons Na — O faibles (2,70 et 2,82 Å).

Ensuite la deuxième règle concernant l'équivalence de la charge sur l'anion et la somme des forces de liaisons électrostatiques provenant des cations qui l'entourent, n'est satisfaite que si l'indice de coordination du sodium est égal à 4.

Finalement, Pauling montre que le partage d'une arête par deux tétraèdres réguliers amène les cations à des distances mutuelles, qui sont 0,58 fois celles que l'on trouve dans le cas de deux tétraèdres partageant un sommet. Mais

dans le cas de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, nous constatons que les distances (Na — Na) des centres de deux tétraèdres partageant un sommet ou une arête, sont à peu près les mêmes (3,34, 3,37 et 3,33 Å). Ceci semblerait impliquer la nécessité d'une grande déformation des angles $\widehat{\text{NaONa}}$, ce qui n'est pas le cas. Il faut donc conclure que les règles de Pauling ne sont pas respectées dans ce composé où la stéréochimie de l'ion Na^+ est mal définie.

L'ion hydroxyle.

L'ion OH^- est entouré par trois atomes de sodium et deux molécules d'eau, qui forment une pyramide à base carrée. Le groupe OH est situé au centre de la base, formée de deux atomes de sodium et de deux molécules d'eau, l'autre atome de sodium se trouvant au sommet de la pyramide (fig. I-8).

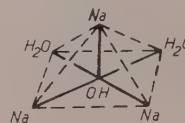


FIG. I-8. — $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Entourage de l'ion OH^- .

Traits pleins : liaisons chimiques.
Tirets : arêtes de la pyramide.

Nous suggérons provisoirement que l'atome d'hydrogène du groupe OH est situé à l'extérieur de la pyramide, formant ainsi le sixième sommet d'un octaèdre aplati. Chaque atome d'oxygène de l'ion hydroxyle formerait ainsi une liaison-hydrogène faible (3,11 Å), avec l'atome d'oxygène de la molécule d'eau situé dans le feuillet voisin. Les atomes d'hydrogène du groupe OH seraient donc situés dans l'espace entre les feuillets de polyèdres, ce qui constituerait une structure très semblable à celle de la soude anhydre (Ernst, 1946). La projection généralisée $\rho_1(x, y)$ (fig. I-3), ainsi que le dernier calcul de « densité-différence » à deux dimensions semblent indiquer la position de l'atome d'hydrogène de l'ion OH^- mais la série $(\rho_o - \rho_e)$ à trois dimensions n'apporte aucune précision. Notons enfin que dans tous les hydrates de la soude étudiés jusqu'ici, seuls les atomes d'hydrogène des molécules d'eau prennent part aux liaisons-hydrogène fortes (O — H... O inférieure à 2,9 Å environ).

La molécule d'eau.

Chaque molécule d'eau est située au centre d'un triangle dont les sommets sont occupés par deux groupes OH et un atome de sodium. La distance de ce dernier au centre est de 2,30 Å, et la molécule d'eau partage ses deux atomes d'hydrogène avec les deux ions OH⁻, formant ainsi deux liaisons-hydrogène fortes de 2,64 et 2,66 Å.

L'ion OH⁻ du feuillet voisin qui forme avec la molécule d'eau une liaison-hydrogène faible de 3,11 Å complète une pyramide trigonale déformée.

Si en plus, nous tenons compte de l'atome de sodium distant de 2,70 Å, ainsi que du groupe OH du feuillet voisin, ces deux groupes étant situés de part et d'autre du triangle, forment avec celui-ci une bipyramide trigonale déformée (fig. I-9).

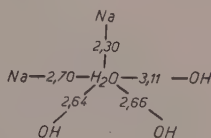


Fig. I-9. — NaOH.H₂O. Entourage de H₂O.
Distances interatomiques en Å.

Le polyèdre entourant la molécule d'eau devient géométriquement quelconque, si l'on incorpore l'atome de sodium distant de 2,82 Å.

LA STRUCTURE CRISTALLINE DE 2 NaOH.7H₂O

REMARQUES PRÉLIMINAIRES.

Ce composé est stable dans de grandes limites de concentration, variant de 32 à 46 % de soude (voir fig. I-1). D'après Pickering (1893) le point de congélation d'une solution à 39 % de soude, correspondant à NaOH 3,5 H₂O est égal à + 15,5° C. Nous avons trouvé que les cristaux fondent à + 17,5° C mais cette valeur n'est qu'approximative par suite de la présence de la liqueur mère restant sur la surface des cristaux.

Les cristaux se présentent sous forme de gros prismes (granulaires) sans direction privilégiée de croissance et atteignent parfois une

taille de 1 cm. Les faces sont bien développées mais aucun plan de clivage n'est apparent et la cassure est irrégulière.

Toutes ces caractéristiques tendent à indiquer qu'il existe dans ce cristal un système de liaisons de coordination et de liaisons-hydrogène formant un réseau à trois dimensions.

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES.

Les cristaux de 2NaOH.7H₂O appartiennent au système monoclinique.

Les paramètres de la maille élémentaire sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 11,64 \pm 0,02 \text{ Å} \\ b &= 12,38 \pm 0,02 \text{ Å} \\ c &= 6,49 \pm 0,01 \text{ Å} \\ \beta &= 104^{\circ}7' \pm 7' \\ V &= 907 \pm 5 \text{ Å}^3 \end{aligned}$$

Les extinctions systématiques d'intensité des réflexions ($h = 2n + 1$ pour les nœuds *hol* et $k = 2n + 1$ pour les nœuds *ok0*) conduisent sans équivoque au groupe spatial $P2_1/a - (C_{2h}^5)$.

Nous avons mesuré la densité des cristaux par une méthode de flottaison que nous avons exposée en détail dans une note antérieure (Wunderlich, 1958).

Nous indiquons les résultats sur le tableau I-VI.

TABLEAU I-VI. 2 NaOH.7 H₂O.
Résultats des mesures de densité.

LIQUIDE	TEMPÉRATURE DE FLOTTAISON ° C	DENSITÉ g.cm ⁻³
Bromure de propyle normal.	- 70 ± 0,5	1,501 ± 0,001
Bromure d'isopropyle. . .	- 93	1,495
o-bromotoluène. . .	- 28	# 1,49

Pour quatre unités asymétriques de 2 NaOH.7 H₂O dans la maille cristalline, la densité, calculée d'après les paramètres, est égale à 1,51 ± 0,01 g cm⁻³, c'est-à-dire pratiquement identique aux valeurs mesurées.

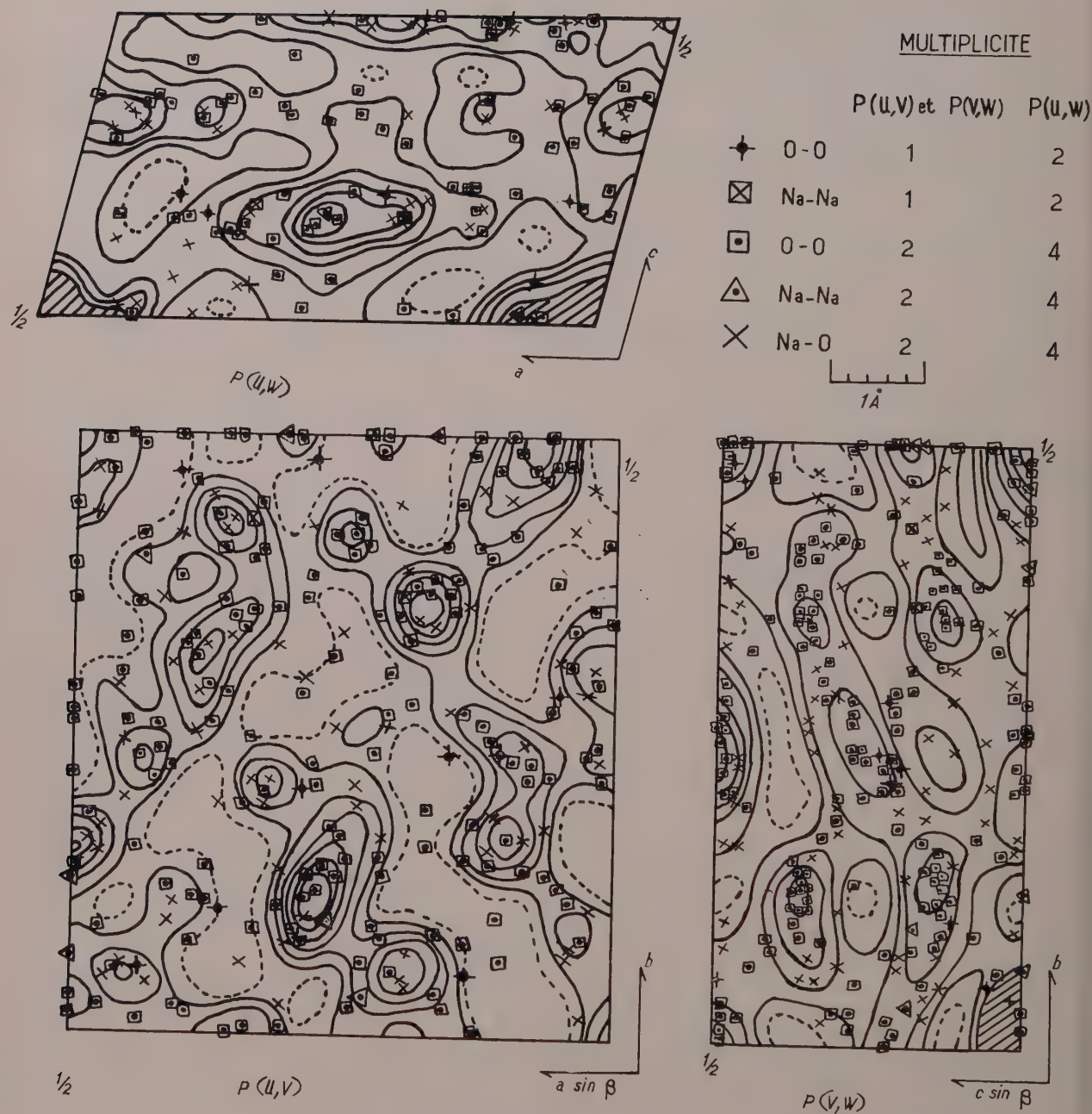


FIG. I-10. — $2\text{NaOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Projections de Patterson sur les plans (001), (010) et (100) avec l'emplacement des vecteurs interatomiques calculés.

Comme le groupe spatial $P2_1/a$ comporte quatre positions générales :

$$\pm (x, y, z); \pm (1/2 + x, 1/2 - y, z),$$

tous les atomes se trouvent dans ces positions ; nous avons donc au total 33 paramètres à déterminer, sans tenir compte des atomes d'hydrogène.

DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE.

Remarques générales.

Les études antérieures sur les structures des hydrates de la soude (avec 1, 4 et 7 H_2O) ainsi que sur la soude anhydre nous ont permis de constater certaines analogies d'ordre chimique, susceptibles de nous aider dans la détermination de la structure de 2 NaOH. 7 H_2O . Nous avons remarqué d'abord que partout où les polyèdres (NaO_x) partageaient des arêtes, les distances Na — Na étaient comprises entre 3,2 et 3,6 Å environ.

D'autre part, les distances Na—O appartenant aux polyèdres de coordination variaient de 2,3 à 2,5 Å environ. On savait également que les distances de van der Waals entre deux atomes d'oxygène étaient de l'ordre de 3,1 Å au moins et que la distance d'une liaison hydrogène O—H... O était de l'ordre de 2,8 Å. Par contre nous n'avons pu faire aucune hypothèse concernant la coordination des atomes de sodium — celle-ci étant variable.

Les méthodes utilisées dans la détermination de cette structure peuvent être divisées en deux catégories :

méthodes vectorielles (géométriques),
et méthodes analytiques (« directes »).

Nous avons appliqué ces méthodes d'abord aux données à deux dimensions et ensuite à trois dimensions lorsqu'il était évident que celles à deux dimensions étaient insuffisantes pour résoudre la structure.

Nous les examinerons séparément ci-dessous.

A. Méthodes à deux dimensions.

(i) Méthodes vectorielles.

Nous avons tout d'abord calculé les trois projections de Patterson, $P(U, V)$, $P(V, W)$, et $P(U, W)$. Ces trois fonctions sont représentées sur la figure I-10. Les vecteurs, cal-

culés d'après les coordonnées définitives, y sont indiqués.

Les projections montrent clairement la présence des pics à 3,4, 2,4 et 2,8 Å environ de l'origine. Cependant il était évident, à cause du petit nombre de ces pics, que les vecteurs Na—Na se confondaient avec les vecteurs O—O (van der Waals) et que les vecteurs Na—O et O—H...O étaient également superposés.

Nous avons quand même pu reconnaître autour de l'origine de $P(U, V)$ le groupement caractéristique, représenté sur la figure I-11.

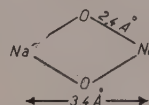


FIG. I-11. — Figure caractéristique de deux atomes de sodium, liés par un « pont » d'atomes d'oxygène.

Nous avons recherché cette figure (« image — seeking function ») de Buerger (1950, 1951) dans $P(U, V)$ afin de trouver quatre fonctions identiques liées par les éléments de symétrie. Parallèlement, nous avons utilisé la « méthode de superposition » due à Clastre et Gay (1950) en plaçant l'origine de $P(U, V)$ au point $2r_i$ d'une fonction identique et en repérant les superpositions de pics. Cette méthode est susceptible, en principe, de fournir les positions de tous les atomes.

Ces méthodes géométriques nous ont permis d'envisager plusieurs hypothèses de structures. Les distributions des vecteurs calculées pour ces modèles étaient en assez bon accord avec la fonction $P(U, V)$ expérimentale. Par ailleurs on pouvait donner à ces modèles une interprétation chimique vraisemblable.

Pour lever toute ambiguïté nous nous sommes tournés vers les méthodes directes.

(ii) Méthodes analytiques.

A la suite d'études théoriques sur les inégalités de Harker et Kasper (1948) il est apparu (Zachariasen 1952) que la relation

$$S_H' = S \overline{(S_H'' \cdot S_{H' + H''})} \quad \text{où } S = \text{le signe de...}$$

avait une grande probabilité d'être valable si les modules des facteurs de structures unitaires $|U|$ étaient élevés.

Cette relation est toujours valable si, dans la terminologie de von Eller (1955, b)

$$\sum \arccos |U| < 180^\circ.$$

Pour obtenir les valeurs de U nous avons utilisé les deux équations :

$$\frac{U^2}{\langle U^2 \rangle} = \frac{F_0^2}{\langle F_0^2 \rangle} \text{ et } \langle U^2 \rangle = \sum_i^N n_i^2,$$

cette dernière étant analogue à la relation de Wilson (1942).

Nous pouvons donc écrire :

$$U^2 = \frac{F_0^2}{\langle F_0^2 \rangle} \cdot \sum_i^N n_i^2.$$

Nous avons donc choisi 50 réflexions hko dont les valeurs de $|U|$ étaient les plus élevées.

L'équation de Zachariasen, appliquée à ces 50 termes, nous a permis de déterminer avec une bonne probabilité les signes de 34 d'entre eux, les 16 autres étant moins sûrs.

Une projection de densité électronique sur le plan (001) a été calculée avec ces 50 termes. Cette projection était très semblable à l'une des solutions obtenues par la méthode de superposition. L'unité asymétrique devant contenir 11 atomes, la projection contenait seulement 10 pics bien résolus dont deux plus élevés que les autres ainsi que plusieurs maxima d'importance secondaire.

Un premier calcul de facteurs de structure nous a donné $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o| = 0,55$ pour les 214 réflexions hko . L'accord entre F_o et F_c était bon pour les 50 termes utilisés dans $\rho_o(x, y)$ mais moins convaincant pour les autres réflexions.

Nous avons effectué 4 cycles d'affinement (calculs alternatifs de F_c et de ρ_o) à l'aide du photosommateur harmonique de von Eller (1955, a).

Nous avons alors interrompu l'itération, car il était évident qu'on ne convergerait pas vers la solution exacte. En effet les hauteurs des pics variaient beaucoup de calcul en calcul sans que les positions atomiques changent notablement. De plus, on relevait encore des pics parasites importants sur toutes les projections et les calculs optiques de F_o indiquaient que l'accord entre F_o et F_c ne s'améliorait guère. Cette structure fausse, dite « quasi homométrique » est analogue à celles rencontrées par Luzzati (1953, a) dans $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et par Hemily (1957, b) dans $\text{NaOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Les inégalités de Karle et Hauptman (1950), rendues d'application simple et rapide par von Eller (1955, b) ne nous ont pas indiqué de changements de signe.

Nous avons également appliqué la relation

de Zachariasen aux réflexions hol et okl . Les résultats n'étaient pas concluants, car il n'y avait pas assez de termes et les valeurs $|U|$ n'étaient pas assez élevées.

En conclusion nous pouvons affirmer que les données à deux dimensions (430 en tout) ne suffisaient pas pour résoudre ce problème et qu'il fallait, par conséquent, utiliser le maximum d'information à notre portée.

B. Méthodes à trois dimensions.

Nous reprendrons ici l'examen des différentes méthodes (fonction de Patterson, inégalités de Harker et Kasper et égalités de Zachariasen) décrites dans la partie précédente pour les données à deux dimensions.

(i) Méthodes vectorielles.

Nous avons pu mesurer l'intensité de plus de 1900 réflexions hkl en se servant du rayonnement $K\alpha$ et $K\beta$ du cuivre et nous avons utilisé toutes ces amplitudes dans le calcul de la fonction de Patterson.

Pour que la fonction $P(U, V, W)$ apporte le maximum d'informations il était essentiel de travailler à l'échelle absolue et de façon quantitative :

1. — Nous avons d'abord déterminé l'échelle absolue des intensités par la méthode Wilson (1942). Les valeurs de K et B obtenues par le graphique de $\ln \sum_i^N f_i^2 / \langle F_0^2 \rangle$ en fonction de $\sin^2 \theta$ sont de 1,33 et 0,56 respectivement.

2. — Nous avons ensuite modifié chaque valeur de F^2 par une fonction (Lipson et Cochran, 1953).

$$\exp \left(- \pi^2 s^2 / \phi \right) / \hat{f}^2 \quad \text{avec } \phi = 7,25$$

afin que les pics de Patterson soient plus aigus mais sans erreur de diffraction appréciables.

3. — Enfin nous avons soustrait de chaque F^2 modifié la valeur de $\sum_i^N f_i^2 \exp \left(- \pi^2 s^2 / \phi \right) / \hat{f}^2$ en vue d'éliminer le pic à l'origine.

Cette valeur représente la contribution à F^2 de l'interaction de chaque atome avec lui-même et qui, par conséquent, n'est pas utile.

Finalement, on peut montrer que les valeurs de F_{PATT}^2 utilisées dans le calcul de $P(U, V, W)$ sont données par la relation :

$$F_{\text{PATT}}^2 = \exp \left(- \pi^2 s^2 / \phi \right) \sum_i^N Z_i^2 [F_0^2 / \langle F_0^2 \rangle - 1]$$

Par la même occasion nous avons calculé les valeurs de U^2 qui sont données par la relation

$$U^2 = \frac{F_0^2}{\langle F_0^2 \rangle} \cdot \sum_i^N n_i^2.$$

On peut montrer (Lipson et Cochran, 1953), que si nous écrivons

$$f_{ij} = Z_i Z_j \exp(-\pi^2 s^2 / p),$$

la forme d'un pic de Patterson simple peut être représentée par l'expression :

$$P_{ij}(x, 0, 0) \#$$

$$p/\pi a \sum_H [f_{ij}(h00) - f_{ij}(H00)] \cos 2\pi hx.$$

H représente la valeur maximum de h se trouvant à l'intérieur de la sphère de réflexion.

Nous avons calculé la forme de $P_{ij}(x, 0, 0)$ pour les pics correspondant à (Na—Na), (O—O) et (Na—O) en utilisant les valeurs de f_i modifiées par la fonction :

$$\exp(-\pi^2 s^2 / p) \text{ où } p = 7,25$$

ainsi que pour les valeurs non modifiées, et nous donnons sur le tableau I-VII les valeurs de densité maximum théorique des pics de Patterson.

TABLEAU I-VII. 2 NaOH.7 H₂O.
Valeurs maxima de $P_{ij}(x, 0, 0)$.

<i>i</i>	<i>j</i>	$P_{ij}(x, 0, 0)$ forme modifiée	$P_{ij}(x, 0, 0)$ forme non modifiée
sodium-sodium..		360 e ² /Å ³	270 e ² /Å ³
oxygène-oxygène.		190 —	130 —
sodium-oxygène.		260 —	190 —

Les maxima de la fonction $P(U, V, W)$ sont bien résolus, tombant à zéro à des distances d'environ 0,8-1 Å du centre des pics. Il était tout de suite évident que la plupart des pics distincts étaient formés de la superposition de plusieurs vecteurs et qu'il serait difficile de localiser des vecteurs isolés.

Pour vérifier l'exactitude du facteur d'échelle absolue, déterminé par la méthode statistique

de Wilson (1942), nous avons effectué la comparaison suivante. La hauteur du pic à l'origine est égale à la somme des valeurs de $P_{ij}(x, 0, 0)$, où $i = j$ et $x = 0$, pour tous les atomes de la maille; à savoir, 9500 e²/Å³ environ. Maintenant, après l'élimination du pic à l'origine par la méthode décrite précédemment, il est resté un pic résiduel dont la hauteur est égale à 500 e²/Å³. Par conséquent nous avons pu diminuer ce pic central de 95 % indiquant que le facteur d'échelle avait été choisi avec une bonne précision.

Nous nous sommes rendu compte que la section $P(U, 0, W)$ contenait des maxima élevés. Ces maxima correspondaient aux vecteurs entre deux atomes ayant la même coordonnée y (ou presque) et par conséquent étaient du type $\pm (x_2 - x_1, 0, z_2 - z_1)$ de multiplicité 4 que nous appelons ici le type A. Maintenant la symétrie du cristal exige la présence sur la section de Harker $P(U, 1/2, W)$ de trois pics pour chaque paire d'atomes ayant la même coordonnée y , qui sont arrangés de la manière suivante :

Un pic du type $\pm (1/2 + x_2 + x_1, 1/2, z_2 + z_1)$ de multiplicité 4 (B), situé à mi-chemin entre les deux pics de Harker $\pm (1/2 + 2x_1, 1/2, 2z_1)$ (C) et $\pm (1/2 + 2x_2, 1/2, 2z_2)$ (D) tous deux de multiplicité 2.

De plus nous voyons que les distances de C à B et de B à D sont égales à celles de l'origine au pic A. Donc si l'on place l'origine de $P(U, 0, W)$ au centre d'un pic du type B sur $P(U, 1/2, W)$, les deux pics + A et - A se trouveront superposés aux pics C et D. Par conséquent, chaque coïncidence enregistrée correspond, en principe, à deux atomes ayant la même coordonnée y , les coordonnées x et z étant données par les pics C et D. Nous avons trouvé trois paires de sites atomiques respectant ces conditions. Sur ces trois paires, une s'est montrée fautive par la suite; elle était due à des superpositions fortuites sur la section de Harker.

Un calcul de densité électronique projeté sur le plan (010) nous a permis de localiser quatre autres atomes. Nous avons effectué plusieurs cycles d'affinement mais nous avons dû conclure que la solution n'était correcte qu'en partie.

Nous verrons par la suite que 7 des 11 atomes étaient bien localisés mais que cela n'était pas suffisant pour que les calculs convergent.

Nous nous sommes rendu compte à ce point que l'interprétation complète et quantitative

de la fonction $P(U, V, W)$ serait une tâche longue et laborieuse, car il était évident que le faible nombre de pics distincts, ainsi que leur hauteur même dans l'espace à trois dimensions impliquait une superposition considérable de vecteurs interatomiques.

C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers les méthodes directes, susceptibles de nous fournir la solution plus rapidement. Comme cette manière d'attaquer le problème nous a permis de résoudre la structure nous n'avons plus eu besoin de la fonction $P(U, V, W)$ sauf pour la confronter avec les hypothèses proposées.

(ii) Méthodes analytiques.

Les valeurs de $|U|$ n'étaient pas assez élevées pour que les inégalités de Harker et Kasper (1948) donnent des résultats constants. Nous nous sommes donc servis de la relation de Zachariasen (1952) évidemment moins puissante que les inégalités de Harker et Kasper mais bien plus souple.

Nous avons choisi les 75 réflexions hkl dont les $|U|$ étaient supérieurs à 0,300. Nous avons pu établir 163 relations faisant intervenir tous les 75 termes. En donnant le signe positif à trois réflexions choisies d'après les règles stipulées par Lonsdale (1954) nous avons pu déterminer les signes de chaque réflexion. Tous les 163 produits de signes $S_{H'} \cdot S_{H''} \cdot S_{H'} + S_{H''}$ étaient positifs.

Il est apparu de cette analyse que le signe de la réflexion 630 avait changé par rapport au signe déterminé en travaillant à deux dimensions.

Nous avons ensuite établi 164 équations de signes, chacune faisant intervenir une réflexion hko et deux des 75 réflexions hkl . Sur un total de 50 réflexions hko examinées les signes de 18 d'entre elles avaient changé par rapport aux premiers résultats.

Une projection $\rho(x, y)$ calculée avec ces 50 termes à l'aide du photosommateur de von Eller indiquait clairement onze maxima dont deux plus intenses que les autres ainsi que beaucoup de pics parasites.

L'étude des projections (x, z) et (y, z) a été effectuée de la même manière que pour la projection (x, y) .

Nous avons écrit 116 et 126 relations de signes respectivement dans lesquelles une réflexion hol ou okl était respectivement associée à deux des 75 réflexions hkl .

L'examen de 34 réflexions dans chacune des

deux zones $[010]$ et $[100]$ nous a amenés à changer respectivement les signes de 11 et 12 facteurs de structure par rapport à ceux que nous avions déterminés en n'utilisant que les données à deux dimensions.

Les fonctions $\rho(x, y)$ et $\rho(y, z)$, calculées à l'aide du photosommateur harmonique, nous ont donné les valeurs des coordonnées z , et servi de vérification de la solution sur la projection (x, z) .

Nous nous sommes servi de la fonction de Patterson à trois dimensions pour vérifier que la solution trouvée était effectivement la bonne.

AMÉLIORATION DES POSITIONS ATOMIQUES.

L'affinement des paramètres a été effectué à l'aide du photosommateur harmonique. Cet appareil est particulièrement avantageux dans cette phase du travail, car il permet de trouver les changements d'angles de phase dus aux déplacements des atomes sans avoir recours au calcul numérique des facteurs de structure. Un cycle complet du processus d'itération (calcul de densité électronique et calcul de phases d'après les nouvelles coordonnées) prenait deux jours au plus.

Sur les trois projections (x, y) , (x, z) et (y, z) , la convergence sur les positions définitives a été rapide. Nous avons dû effectuer respectivement 4,3 et 4 cycles d'itération avant que les déplacements des atomes ne donnent plus de changements de signe des facteurs de structure.

Nous présentons sur les figures (I-12, (a), (b) et (c)) les derniers calculs de $\rho(x, y)$, $\rho(x, z)$, et $\rho(y, z)$ respectivement.

Nous avons ensuite calculé certaines projections généralisées afin d'augmenter davantage la précision des paramètres. Il est ainsi possible d'utiliser les données à trois dimensions sans avoir à calculer la fonction $\rho(x, y, z)$, ce qui serait un très long travail. Comme nous l'avons démontré dans la partie II (1959), les projections généralisées peuvent souvent servir à augmenter la résolution de deux pics qui sont superposés sur la projection normale. Notons que les atomes Na_2 et O_6 sont légèrement superposés sur la fonction $\rho(x, y)$ et qu'il est donc impossible de localiser la position de ces atomes avec précision.

En examinant le tableau I-VIII, il est évident que dans la fonction $S_1(x, y)$ les deux pics seront élevés mais de signe opposé et par conséquent les atomes seront bien résolus.

TABLEAU I-VIII. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.Valeurs de $\frac{\cos}{\sin} \{ 2 \pi 1z_i \}$ pour Na_2 et O_6 .

	$\sin 2 \pi 1z_i$	$\cos 2 \pi 1z_i$
Na_2	— 0,546	+ 0,838
O_6	+ 0,998	+ 0,038

De même la fonction $C_1(x, y)$ montrera un pic élevé et positif (Na_2) ; celui correspondant à O_6 sera très faible ou confondu dans le fond continu de pics parasites.

Ces deux fonctions sont représentées sur les figures I-13 (a) et (b). Non seulement nous

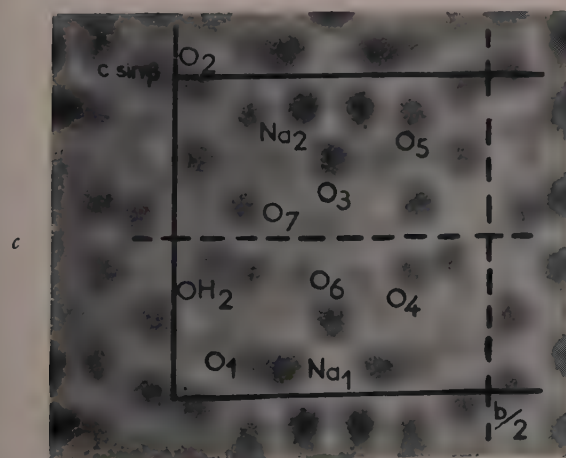
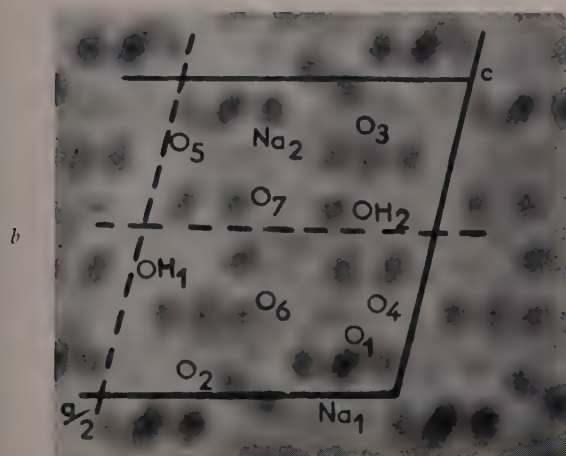
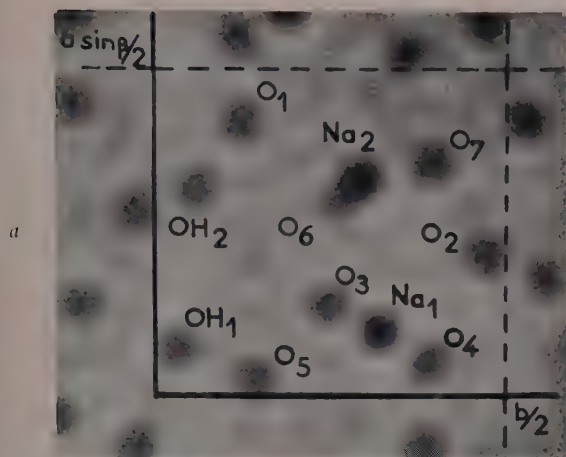


FIG. I-12, a, b et c. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Projections de densité électronique sur les plans (001), (010) et (100) respectivement.

Bulletin de Minéralogie, 1958.

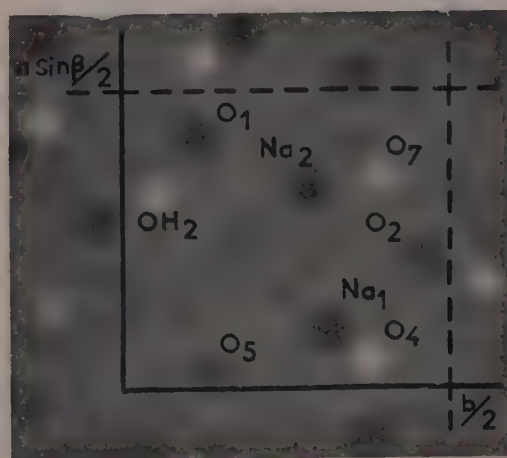
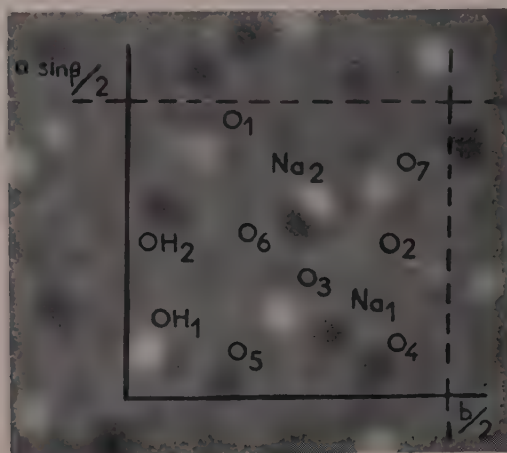


FIG. I-13, a et b. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Projections généralisées partielles $S_1(x, y)$ et $C_1(x, y)$ respectivement. Les pics positifs apparaissent en noir et les pics négatifs en blanc.

avons pu préciser les positions des atomes Na_2 et O_6 mais avons, pour les autres atomes, une ou deux valeurs des coordonnées x et y indépendantes de celles déterminées sur $\rho(x, y)$. La concordance entre les coordonnées trouvées sur les projections généralisées et sur $\rho(x, y)$ est très bonne, l'écart étant généralement de quelques millièmes de maille.

Afin d'affiner les coordonnées z nous avons calculé deux projections généralisées, $C_4(x, z)$ et $C_2(x, z)$. Pour certains atomes l'écart entre les valeurs de z_i trouvées sur les deux projections généralisées et sur $\rho(x, z)$ atteignait parfois un centième de maille. Nous présentons les fonctions $C_2(x, z)$ et $C_4(x, z)$ sur les figures I-14 (a) et (b) et il est évident que le fond con-

tinu est bien plus uniforme que sur $\rho(x, z)$. Nous attribuons cette amélioration au fait que le calcul de $C_2(x, z)$ par exemple, fait intervenir environ deux fois plus de facteurs de structure que dans le cas de $\rho(x, z)$.

Les coordonnées définitives que nous présentons dans le tableau I-IX, ont été calculées en prenant la moyenne pondérée des valeurs trouvées sur les différentes projections, le poids affecté à chaque valeur dépendant de la résolution de la projection en général et du pic en particulier.

TABLEAU I-IX. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.
Coordonnées définitives des Atomes.

ATOME	x	y	z
Na_1	0,100	0,316	0,090
Na_2	0,168	0,791	0,092
O_1	0,080	0,619	0,117
O_2	0,284	0,968	0,030
O_3	0,360	0,740	0,251
O_4	0,051	0,383	0,397
O_5	0,027	0,141	0,098
O_6	0,296	0,263	0,244
O_7	0,144	0,892	0,392
OH_1	0,425	0,529	0,253
OH_2	0,317	0,055	0,428

DISCUSSION DE L'ERREUR.

Pour déterminer l'erreur moyenne $\overline{\Delta r_i}$ sur les positions atomiques nous avons utilisé la relation de Luzzati (1952) à savoir

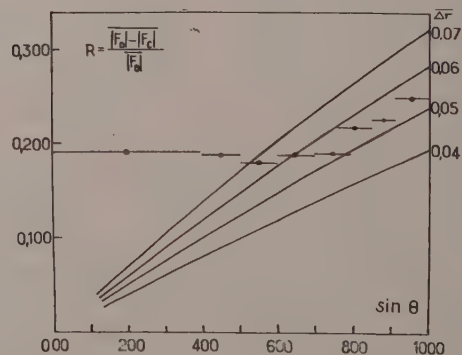


FIG. I-15. — $2 \text{ NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Fonction $R = \frac{|F_o| - |F_c|}{|F_o|}$ pour les données à trois dimensions.

Les traits horizontaux couvrent les régions de $\sin \theta$ dans lesquelles on calcule les moyennes. Les courbes représentent les fonctions R théoriques.

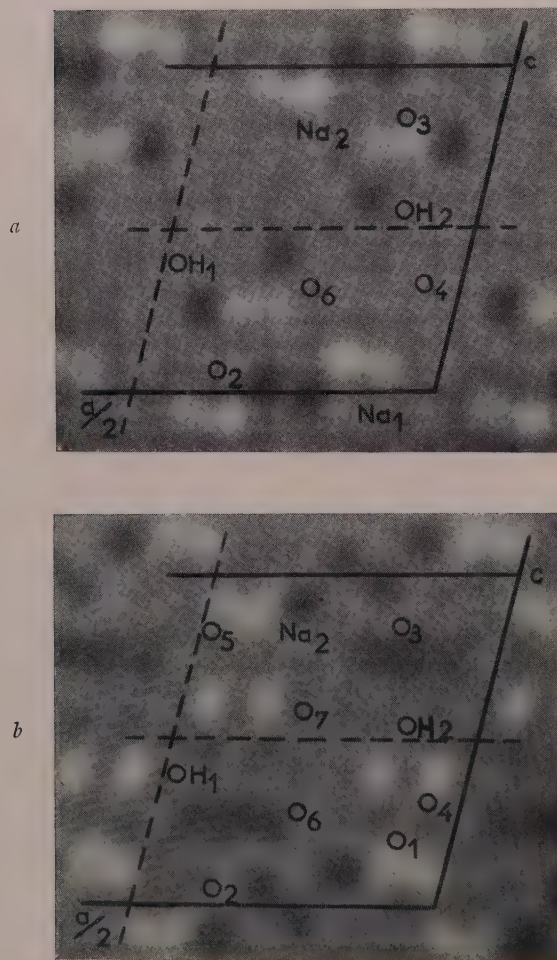


FIG. I-14, a et b. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Projections généralisées partielles $C_2(x, z)$ et $C_4(x, z)$ respectivement. Les pics positifs apparaissent en noir et les pics négatifs en blanc.

TABLEAU I-X. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.

Tableau de facteurs de structure observés et calculés.

$h k$	F_o	F_c	$h k$	F_o	F_c	$h k$	F_o	F_c
$h k o$								
0 0	—	44,0	5 3	95,2	— 95,8	1 6	29,6	— 29,2
2 0	8,5	— 6,4	6 3	79,4	+ 68,8	2 6	29,9	+ 35,2
4 0	55,5	— 57,2	7 3	51,5	— 40,0	3 6	12,7	+ 12,3
6 0	5,5	+ 6,7	8 3	< 2,9	— 0,8	4 6	9,3	+ 9,4
8 0	34,9	— 40,9	9 3	18,9	— 12,2	5 6	4,8	— 4,3
10 0	11,0	+ 3,7	10 3	5,5	+ 0,7	6 6	39,1	— 33,6
12 0	12,5	+ 8,1	11 3	22,8	+ 18,2	7 6	6,3	+ 4,4
14 0	6,5	+ 8,3	12 3	4,1	+ 2,1	8 6	9,8	+ 5,9
1 1	3,2	— 5,1	13 3	< 2,2	+ 3,8	9 6	12,0	+ 15,4
2 1	7,1	— 1,7	14 3	< 5,5	— 2,3	10 6	22,8	+ 18,6
3 1	27,6	+ 18,6	15 3	< 4,3	+ 4,4	11 6	17,4	— 16,2
4 1	87,8	+ 88,7	0 4	6,0	+ 8,2	12 6	11,5	+ 11,8
5 1	11,8	— 12,4	1 4	50,0	+ 53,0	13 6	22,7	— 27,1
6 1	23,2	— 18,1	2 4	79,4	— 86,7	14 6	17,6	— 16,9
7 1	54,0	+ 42,9	3 4	38,6	+ 35,9	1 7	4,2	— 2,9
8 1	19,0	— 11,4	4 4	6,1	— 6,7	2 7	40,3	+ 42,3
9 1	19,2	— 13,6	5 4	31,1	— 23,2	3 7	38,1	+ 36,0
10 1	38,4	+ 35,0	6 4	23,9	— 17,6	4 7	20,7	+ 17,8
11 1	9,1	— 8,7	7 4	4,8	+ 8,9	5 7	4,3	— 5,2
12 1	8,0	+ 6,9	8 4	11,6	— 7,0	6 7	8,7	— 1,4
13 1	10,4	+ 11,5	9 4	42,7	— 42,4	7 7	3,8	+ 0,0
14,1	2,7	— 2,5	10 4	14,6	+ 16,5	8 7	63,8	— 56,9
15 1	5,7	+ 5,2	11 4	10,3	— 10,6	9 7	21,3	+ 15,2
0 2	20,5	— 37,0	12 4	3,2	— 0,2	10 7	8,2	+ 0,3
1 2	31,0	— 38,3	13 4	35,2	+ 34,6	11 7	< 2,6	+ 3,8
2 2	13,0	+ 11,5	14 4	9,2	+ 12,3	12 7	3,8	+ 1,0
3 2	5,3	— 1,8	15 4	10,8	— 10,4	13 7	14,2	— 13,6
4 2	52,9	+ 41,8	1 5	23,7	+ 24,9	14 7	14,3	+ 17,3
5 2	35,5	+ 30,9	2 5	3,2	— 5,3	0 8	23,7	+ 22,7
6 2	46,1	— 31,4	3 5	9,9	— 4,3	1 8	23,9	+ 28,0
7 2	15,9	+ 10,9	4 5	19,0	+ 14,6	2 8	23,5	+ 22,5
8 2	19,7	— 17,0	5 5	17,8	+ 19,5	3 8	25,2	+ 20,0
9 2	10,8	— 9,0	6 5	36,8	— 31,8	4 8	20,2	+ 15,8
10 2	< 3,2	— 1,3	7 5	18,3	— 16,2	5 8	14,8	— 9,1
11 2	5,3	+ 3,1	8 5	16,0	— 14,2	6 8	5,7	— 1,9
12 2	< 2,8	— 2,3	9 5	57,5	— 47,5	7 8	36,4	+ 36,9
13 2	12,1	+ 10,5	10 5	< 3,1	+ 2,4	8 8	< 3,1	+ 0,7
14 2	10,5	+ 12,1	11 5	11,6	+ 7,8	9 8	3,0	+ 0,9
15 2	8,3	+ 6,3	12 5	40,3	— 39,0	10 8	24,5	— 26,5
1 3	22,4	+ 19,5	13 5	12,2	+ 9,1	11 8	16,7	— 15,1
2 3	28,0	— 23,3	14 5	7,1	+ 3,9	12 8	19,0	— 22,8
3 3	50,4	+ 50,0	15 5	< 3,7	+ 6,7	13 8	9,8	+ 11,3
4 3	< 2,0	— 1,4	0 6	19,2	— 15,8	1 9	17,6	+ 15,2

$h k$	F_o	F_c	$h k$	F_o	F_c	$h k$	F_o	F_c
$h k o$								
2 9	21,3	+ 20,7	5 11	12,3	+ 13,9	10 13	17,0	— 25,5
3 9	63,0	— 66,1	6 11	36,9	+ 33,0	0 14	24,6	— 32,1
4 9	15,3	— 11,1	7 11	< 2,8	— 2,6	1 14	< 3,7	— 1,2
5 9	19,7	+ 19,9	8 11	32,1	— 29,9	2 14	< 3,7	— 1,7
6 9	22,7	+ 17,5	9 11	12,4	— 11,1	3 14	17,9	+ 20,4
7 9	26,4	+ 21,8	10 11	< 1,5	+ 4,2	4 14	19,2	+ 17,8
8 9	36,0	+ 34,0	11 11	< 4,8	— 5,9	5 14	10,8	— 6,2
9 9	6,0	+ 2,8	12 11	< 5,4	+ 5,8	6 14	28,6	+ 31,1
10 9	< 2,5	+ 2,5	0 12	36,1	— 41,8	7 14	< 5,4	— 6,0
11 9	7,7	+ 9,1	1 12	26,3	— 25,6	8 14	< 4,6	— 1,9
12 9	17,2	— 20,4	2 12	6,3	— 1,9	9 14	9,6	+ 16,9
13 9	< 4,1	— 1,6	3 12	16,9	— 17,4	1 15	6,3	— 7,5
0 10	1,7	— 3,7	4 12	< 3,0	— 0,8	2 15	7,9	— 7,2
1 10	13,0	— 12,3	5 12	13,3	+ 11,4	3 15	7,7	+ 9,4
2 10	7,3	+ 8,0	6 12	6,3	— 5,1	4 15	6,9	— 4,4
3 10	51,1	+ 48,4	7 12	< 2,8	— 2,6	5 15	15,9	+ 14,5
4 10	27,5	— 27,7	8 12	26,0	+ 26,3	6 15	12,2	+ 12,3
5 10	14,6	+ 11,9	9 12	13,1	— 20,1	7 15	< 6,5	+ 2,9
6 10	3,8	— 5,7	10 12	12,5	+ 10,1	0 16	13,5	+ 11,9
7 10	33,9	— 32,7	11 12	9,0	— 11,6	1 16	< 7,5	— 1,3
8 10	3,4	+ 1,2	1 13	19,4	+ 26,7	2 16	7,2	+ 10,7
9 10	10,9	— 8,7	2 13	35,6	+ 33,9	3 16	6,9	+ 6,1
10 10	13,3	— 11,4	3 13	4,0	— 2,4	4 16	9,3	— 13,0
11 10	< 1,5	— 3,3	4 13	14,2	— 12,7	5 16	13,8	+ 20,1
12 10	12,6	+ 20,6	5 13	< 2,5	+ 1,3	6 16	< 5,1	— 7,3
1 11	24,7	— 26,3	6 13	12,5	— 6,0	1 17	17,9	— 29,2
2 11	16,3	— 14,6	7 13	21,9	— 23,8	2 17	10,1	+ 20,6
3 11	< 3,2	+ 0,1	8 13	< 1,6	— 7,9	3 17	< 5,1	— 9,3
4 11	14,2	+ 13,9	9 13	8,5	+ 14,4	4 17	< 4,4	— 0,8
$h l$	F_o	F_c	$h l$	F_o	F_c	$h l$	F_o	F_c
$h o l$								
0 1	36,6	+ 70,3	4 2	17,1	+ 7,8	8 3	< 4,2	— 4,3
2 1	< 2,1	— 5,0	6 2	16,1	+ 11,1	10 3	6,1	+ 0,6
4 1	42,0	— 42,7	8 2	8,9	+ 5,3	12 3	< 8,7	— 5,9
6 1	4,0	— 10,7	10 2	30,0	+ 32,5	2 3	77,4	+ 116,9
8 1	9,2	— 16,3	12 2	34,9	— 30,7	4 3	45,1	+ 55,5
10 1	28,6	+ 30,6	14 2	36,3	— 51,4	6 3	16,6	— 5,7
12 1	9,1	+ 6,0	2 2	36,2	+ 50,3	8 3	21,5	+ 20,1
14 1	12,4	— 23,9	4 2	15,8	+ 19,8	10 3	13,9	— 18,1
2 1	8,4	+ 13,5	6 2	6,5	+ 12,7	12 3	18,4	— 23,5
4 1	52,5	+ 47,6	8 2	4,5	— 13,2	14 3	20,5	+ 29,1
6 1	37,8	— 37,2	10 2	23,5	— 26,2	16 3	< 5,9	+ 12,3
8 1	30,2	+ 25,7	12 2	44,7	+ 49,2	0 4	31,6	— 35,4
10 1	23,2	+ 23,7	14 2	9,0	+ 7,3	2 4	55,7	— 69,0
12 1	23,2	+ 28,3	16 2	18,5	— 22,1	4 4	27,4	+ 27,8
14 1	7,4	+ 13,5	0 3	19,0	+ 1,9	6 4	10,2	— 4,0
16 1	27,2	— 52,3	2 3	83,6	— 134,4	8 4	< 4,7	— 0,4
0 2	15,8	+ 16,1	4 3	24,5	— 27,6	10 4	23,3	+ 27,9
2 2	52,9	— 65,3	6 3	7,8	+ 5,7	12 4	36,1	— 45,5

hl	F_o	F_e	hl	F_o	F_e	hl	F_o	F_e
$h o l$								
2 $\bar{4}$	< 4,1	+ 0,3	10 $\bar{5}$	< 5,9	— 17,4	4 $\bar{7}$	6,7	+ 14,7
4 $\bar{4}$	10,3	+ 12,3	12 $\bar{5}$	< 3,9	— 16,3	2 $\bar{7}$	20,4	— 31,1
6 $\bar{4}$	19,2	— 13,2	14 $\bar{5}$	26,0	+ 31,6	4 $\bar{7}$	9,9	— 0,4
8 $\bar{4}$	12,1	+ 10,0				6 $\bar{7}$	8,9	— 8,7
10 $\bar{4}$	< 5,1	— 9,6	0 6	63,8	— 93,3	8 $\bar{7}$	23,5	— 18,6
12 $\bar{4}$	19,5	+ 11,6	2 6	4,7	— 2,9	10 $\bar{7}$	11,4	— 3,5
14 $\bar{4}$	27,8	+ 48,6	4 6	25,0	+ 28,1	12 $\bar{7}$	< 7,4	— 8,7
			6 6	6,3	+ 0,3			
0 5	17,4	— 25,1	8 6	6,3	— 0,9	0 8	17,2	+ 29,1
2 5	14,6	+ 15,1				2 8	14,8	+ 29,7
4 5	5,1	+ 5,2	2 $\bar{6}$	5,0	— 13,0			
6 5	20,5	+ 23,4	4 $\bar{6}$	28,3	+ 32,1	2 8	13,0	— 16,9
8 5	13,6	— 12,1	6 $\bar{6}$	27,4	— 22,5	4 8	12,4	— 1,7
10 5	16,8	— 16,1	8 $\bar{6}$	24,9	+ 41,1	6 8	16,3	— 15,6
			10 $\bar{6}$	< 4,1	— 0,2	8 8	11,5	+ 6,3
2 $\bar{5}$	44,8	— 58,7	12 $\bar{6}$	12,0	— 19,9	10 8	11,3	— 3,4
4 $\bar{5}$	27,4	+ 35,8						
6 $\bar{5}$	28,30	— 12,9	0 7	6,6	— 8,7	0 9	7,2	+ 11,8
8 $\bar{5}$	< 5,1	+ 10,9	2 7	6,3	+ 21,3			

$R = |F_o - F_e| / F_o$. Rappelons que cette méthode statistique suppose que l'écart entre $|F_o|$ et $|F_e|$ ne provienne que de l'erreur sur les positions atomiques. Celui-ci représente, par conséquent, une valeur supérieure de l'erreur.

Dans le cas de $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, cette fonction R , calculée en tenant compte de toutes les réflexions hkl , donne une valeur de Δr_i égale à 0,055 Å environ (Voir fig. I-15).

D'autre part, les différentes projections équatoriales et généralisées permettent également une estimation de l'erreur sur les coordonnées atomiques. Par exemple, l'écart sur les coordonnées x et y déterminé sur les projections $\rho(x, y)$, $C_1(x, y)$ et $S_1(x, y)$ est de l'ordre de deux millièmes de maille, ce qui correspond à une erreur d'environ 0,02 Å. L'erreur est légèrement supérieure pour les cotes z : 0,05 Å environ. Ces valeurs sont donc du même ordre de grandeur que celle déterminée par la méthode de Luzzati.

L'erreur sur une distance interatomique est égale à $\sqrt{2} \Delta r_i$ et nous pouvons admettre que cette erreur ne dépasse pas 0,07 Å.

Enfin, notons que le facteur

$$R_1 = \sum |F_o| - |F_e| / \sum |F_o|$$

est égal à 0,210 pour toutes les réflexions hkl et à 0,163 pour les réflexions hko seulement. Les valeurs des facteurs de structure obser-

vés et calculés pour les équateurs hko et hol sont portées sur le tableau I-X. La liste complète des facteurs de structure peut être obtenue par simple demande adressée à l'auteur.

DISCUSSION DE LA STRUCTURE.

Les trois projections de la maille élémentaire de $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, montrant l'emplacement des atomes et l'indication des liaisons de coordination et des liaisons-hydrogène sont représentées dans les figures I-16 (a), (b) et (c).

Les atomes situés dans le quart de maille (\vec{a} de 0 à 1/2, \vec{b} de 0 à 1, \vec{c} de 0 à 1/2) sont spécifiés par le numéro i et ceux du quart (\vec{a} de 1/2 à 1, \vec{b} de 0 à 1, \vec{c} de 0 à 1/2) par le numéro iii.

Les atomes se déduisant de i et iii par un centre de symétrie sont respectivement indiqués par les symboles ii et iv.

L'entourage immédiat de chaque atome est représenté schématiquement sur la figure I-17.

Nous présentons dans le tableau I-XI

les 12 distances des liaisons de coordination,
 — 12 — liaisons-hydrogène,
 — 13 — Na-OH inférieures à 5 Å,
 — 2 — Na₁ — Na₂,
 — 20 — arêtes des octaèdres,
 — 6 — diagonales —
 6 — OH—OH inférieures à 5 Å.

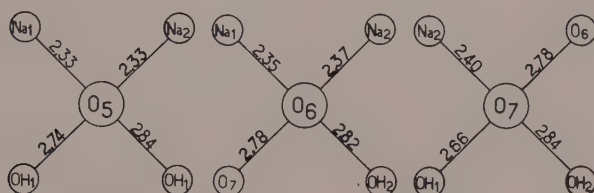
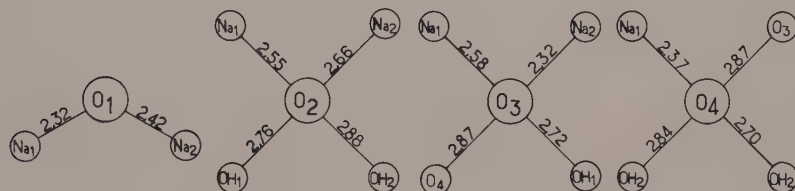
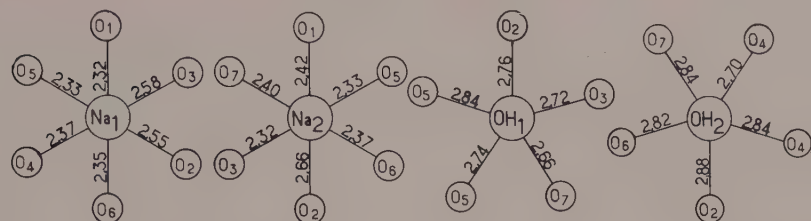


FIG. 1-17.

2 NaOH . 7 H₂O.
Schéma de la
disposition des
atomes.

Distances inter-
atomiques en Å.
$$\begin{array}{lcl} O_1^{ii} - O_6^i & = & 4,65 \\ O_2^{iv} - O_5^{ii} & = & 4,85 \\ O_3^{i,ii} - O_4^i & = & 4,94 \end{array} \quad \begin{array}{lcl} O_1^i - O_2^i & = & 4,02 \\ O_3^i - O_5^i & = & 4,73 \\ O_6^{ii} - O_7^i & = & 4,67 \end{array}$$
$$\begin{aligned}\text{Na}_1-\text{O}_2-\text{OH}_2 &= 103^\circ \\ \text{Na}_2-\text{O}_2-\text{OH}_1 &= 86^\circ \\ \text{Na}_2-\text{O}_2-\text{OH}_2 &= 94^\circ \\ \text{OH}_1-\text{O}_2-\text{OH}_2 &= 111^\circ\end{aligned}$$
$$\begin{array}{lcl} \text{Na}_1 - \text{O}_3 - \text{O}_4 & = & 111^\circ \\ \text{Na}_2 - \text{O}_3 - \text{OH}_1 & = & 120^\circ \\ \text{Na}_2 - \text{O}_3 - \text{O}_4 & = & 108^\circ \\ \text{OH}_1 - \text{O}_3 - \text{O}_4 & = & 123^\circ \end{array}$$
$$\begin{array}{ll} \text{OH}_1^{i\bar{v}} - \text{OH}_1^{ii}(-\vec{c}) = 4, 15 & \text{OH}_2^{i\bar{v}} - \text{OH}_2^{iii} = 4, 33 \\ \text{OH}_1^{i\bar{v}} - \text{OH}_1^{iii}(+\vec{c}) = 3, 32 & \text{OH}_2^{ii} - \text{OH}_1^{i\bar{v}}(+c) = 4, 63 \\ \text{OH}_1^{i\bar{v}} - \text{OH}_3^{i\bar{v}} = 4, 55 & \text{OH}_2^{ii} - \text{OH}_1^{i\bar{v}}(-\vec{c}) = 3, 87 \end{array}$$
$$\begin{aligned} \text{Na}_1^i - \text{O}_4 - \text{OH}_2^{iv} &= 126^\circ \\ \text{Na}_1^i - \text{O}_4 - \text{OH}_2^{ii} &= 114^\circ \\ \text{Na}_1 - \text{O}_4 - \text{O}_3 &= 109^\circ \\ \text{O}_2^{iv} - \text{O}_4 - \text{OH}_2^{iii} &= 102^\circ \\ \text{OH}_2^{iv} - \text{O}_4 - \text{O}_3^{iv} &= 97^\circ \\ \text{OH}_2^{iii} - \text{O}_1 - \text{O}_3^{iv} &= 107^\circ \end{aligned}$$
$$\begin{array}{l} \text{Na}_1 - \text{O}_5 - \text{Na}_2 = 91^\circ \\ \text{Na}_1^i - \text{O}_5^i - \text{OH}_1^{ii} = 107^\circ \\ \text{Na}_1^i - \text{O}_5^i - \text{OH}_1^{iv} = 157^\circ \\ \text{Na}_2^{ii} - \text{O}_5^i - \text{OH}_1^{ii} = 98^\circ \\ \text{Na}_2^{ii} - \text{O}_5^i - \text{OH}_1^{iv} = 93^\circ \\ \text{OH}_1^{ii} - \text{O}_5^i - \text{OH}_1^{iv} = 97^\circ \end{array}$$

TABLEAU I-XII. — $2 \text{ NaOH} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$.
Angles de liaison.

$O_1 - Na_1 - O_2 = 92^\circ$	$O_1 - Na_2 - O_2 = 107^\circ$
$O_1 - Na_1 - O_3 = 87^\circ$	$O_1 - Na_2 - O_3 = 95^\circ$
$O_1 - Na_1 - O_4 = 91^\circ$	$O_1 - Na_2 - O_5 = 91^\circ$
$O_1 - Na_1 - O_5 = 93^\circ$	$O_1 - Na_2 - O_6 = 95^\circ$
$O_1 - Na_1 - O_6 = 171^\circ$	$O_1 - Na_2 - O_7 = 105^\circ$
$O_2 - Na_1 - O_3 = 77^\circ$	$O_2 - Na_2 - O_3 = 80^\circ$
$O_2 - Na_1 - O_4 = 105^\circ$	$O_2 - Na_2 - O_5 = 97^\circ$
$O_2 - Na_1 - O_5 = 167^\circ$	$O_2 - Na_2 - O_6 = 76^\circ$
$O_2 - Na_1 - O_6 = 79^\circ$	$O_2 - Na_2 - O_7 = 82^\circ$
$O_3 - Na_1 - O_4 = 174^\circ$	$O_3 - Na_2 - O_5 = 180^\circ$
$O_3 - Na_1 - O_5 = 80^\circ$	$O_3 - Na_2 - O_6 = 90^\circ$
$O_3 - Na_1 - O_6 = 96^\circ$	$O_3 - Na_2 - O_7 = 94^\circ$
$O_4 - Na_1 - O_5 = 99^\circ$	$O_5 - Na_2 - O_6 = 89^\circ$
$O_4 - Na_1 - O_6 = 98^\circ$	$O_5 - Na_2 - O_7 = 90^\circ$
$O_5 - Na_1 - O_6 = 93^\circ$	$O_6 - Na_2 - O_7 = 156^\circ$
$Na_{11} - O_1 - Na_{12} = 88^\circ$	

$$\begin{array}{ll} \text{Na}_1-\text{O}_2-\text{Na}_2 = 77^\circ & \text{Na}_1-\text{O}_3-\text{Na}_2 = 83^\circ \\ \text{Na}_1-\text{O}_2-\text{OH}_1 = 116^\circ & \text{Na}_1-\text{O}_3-\text{OH}_1 = 104^\circ \end{array}$$
$$\begin{array}{l} \text{Na}_1-\text{O}_6-\text{Na}_2 = 87^\circ \\ \text{Na}_1-\text{O}_6-\text{OH}_2 = 104^\circ \\ \text{Na}_1-\text{O}_6-\text{O}_7 = 103^\circ \\ \text{Na}_2-\text{O}_6-\text{OH}_2 = 120^\circ \\ \text{Na}_2-\text{O}_6-\text{O}_7 = 129^\circ \\ \text{OH}_2-\text{O}_6-\text{O}_7 = 101^\circ \end{array}$$
$$\begin{array}{rcl} \text{Na}_2-\text{O}_7-\text{OH}_1 & = & 102^\circ \\ \text{Na}_2-\text{O}_7-\text{OH}_2 & = & 102^\circ \\ \text{Na}_2-\text{O}_7-\text{O}_6 & = & 109^\circ \\ \text{OH}_1-\text{O}_7-\text{OH}_2 & = & 112^\circ \\ \text{OH}_1-\text{O}_7-\text{O}_6 & = & 122^\circ \\ \text{OH}_2-\text{O}_7-\text{O}_6 & = & 108^\circ \end{array}$$
$$\begin{array}{l} \text{O}_2-\text{OH}_1-\text{O}_3 = 94^\circ \\ \text{O}_2^i-\text{OH}_1^v-\text{O}_5^i = 86^\circ \\ \text{O}_2^i-\text{OH}_1^v-\text{O}_5^i = 85^\circ \\ \text{O}_2-\text{OH}_1-\text{O}_7 = 158^\circ \\ \text{O}_3^v-\text{OH}_1^v-\text{O}_5^i = 153^\circ \\ \text{O}_3^v-\text{OH}_1^v-\text{O}_7 = 69^\circ \\ \text{O}_3-\text{OH}_1-\text{O}_7 = 84^\circ \\ \text{O}_5^i-\text{OH}_1^v-\text{O}_5^i = 83^\circ \\ \text{O}_5^i-\text{OH}_1^v-\text{O}_7^i = 87^\circ \\ \text{O}_5^i-\text{OH}_1^v-\text{O}_7 = 74^\circ \end{array}$$
$$\begin{array}{rcl}
 \text{O}_2^{\text{iv}}-\text{OH}_2^{\text{iv}}-\text{O}_4^{\text{iv}} & = & 85^\circ \\
 \text{O}_2^{\text{iv}}-\text{OH}_2^{\text{iv}}-\text{O}_4^{\text{iv}} & = & 88^\circ \\
 \text{O}_2^{\text{iv}}-\text{OH}_2^{\text{iv}}-\text{O}_6^{\text{iv}} & = & 86^\circ \\
 \text{O}_2-\text{OH}_2-\text{O}_7 & = & 71^\circ \\
 \text{O}_4^{\text{iv}}-\text{OH}_2^{\text{iv}}-\text{O}_7^{\text{iv}} & = & 78^\circ \\
 \text{O}_4^{\text{iv}}-\text{OH}_2^{\text{iv}}-\text{O}_6^{\text{iv}} & = & 74^\circ \\
 \text{O}_4^{\text{iv}}-\text{OH}_2^{\text{iv}}-\text{O}_7^{\text{iv}} & = & 78^\circ \\
 \text{O}_4^{\text{iv}}-\text{OH}_2^{\text{iv}}-\text{O}_6^{\text{iv}} & = & 152^\circ \\
 \text{O}_4^{\text{iv}}-\text{OH}_2^{\text{iv}}-\text{O}_7^{\text{iv}} & = & 150^\circ \\
 \text{O}_6-\text{OH}_2-\text{O}_7 & = & 129^\circ
 \end{array}$$

Dans le tableau I-XII sont portés les angles de liaisons suivants :

les 30 angles octaédriques (Na),
 — 37 — tétraédriques (H₂O),
 — 20 — des pyramides carrées (OH).

Dans le texte qui suit nous confondrons le symbole O_n avec la molécule d'eau H₂O_(n).

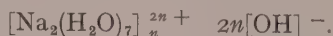
Description générale.

Nous pouvons considérer que cette structure est formée de chaînes illimitées [Na₂(H₂O)₇]_n²ⁿ⁺ séparées entre elles par les groupes OH⁻. Ces chaînes forment des spirales parallèles à l'axe \tilde{z} . Chaque unité de la chaîne consiste en deux octaèdres légèrement déformés ayant une arête commune. Pour former une chaîne, chacun des deux octaèdres de l'unité partage une face avec l'octaèdre de l'unité suivante. Si nous appelons A, l'octaèdre associé à l'atome Na₂ et si nous représentons par un tiret simple une arête commune et par un tiret double une face commune, nous aurions la séquence suivante :



Les groupes OH qui séparent les chaînes sont maintenus en place par un système tridimensionnel de liaisons-hydrogène qui les lie aux molécules d'eau se trouvant aux sommets des octaèdres. La distance moyenne entre un atome de sodium et un groupe OH est de 4,3 Å environ, la plus courte étant de 3,70 Å. Chaque groupe OH₁ est lié à 2 chaînes et chaque groupe OH₂ à 3 chaînes. En plus les liaisons hydrogène O₃—O₄ et O₆—O₇ relient directement les chaînes ayant la même coordonnée y , dans la direction de \tilde{z} . La forme massive des cristaux et l'absence apparente de clivage sont clairement expliquées par le réseau compact de liaisons qui relient les atomes dans ce composé.

Bien que pour simplifier, nous utilisions continuellement la formule 2 NaOH. 7 H₂O, nous tenons à insister sur le fait que la formule qui tient compte de la structure cristalline est :



Les atomes de sodium.

Chacun des deux atomes de sodium est situé au centre d'un octaèdre déformé, composé de

molécules d'eau. Les ions OH⁻ ne sont plus rattachés aux ions Na⁺, l'eau les ayant complètement remplacés dans l'entourage immédiat des cations.

Comme dans la structure du monohydrate de soude, nous trouvons deux espèces de liaisons de coordination Na—O : normales (2,36 Å en moyenne) et longues (2,59 Å en moyenne). Les distances des quatre liaisons normales Na₁—O_n sont comprises entre 2,32 et 2,37 Å tandis que les cinq liaisons normales Na₂—O_n varient entre 2,32 et 2,42 Å. Les liaisons longues sont toutes les trois associées à la face commune de deux octaèdres (fig. I-18), les distances de O₂ à Na₁ et Na₂ étant égales à 2,55 et 2,66 Å respectivement et la distance de Na₁—O₃ à 2,58 Å.

Les angles octaédriques sont en général respectés, la plupart étant voisins de 90° mais s'échelonnant de 77° à 105°. Les écarts sont les plus grands pour les angles faisant intervenir O₂.

Pour un rapport de rayons ioniques de 0,68, nous trouvons effectivement une coordinence octaédrique en accord avec la première règle de Pauling. La deuxième règle est également vérifiée, la somme des forces de liaisons électrostatiques entre les atomes de sodium (ou d'hydrogène) et les atomes d'oxygène étant presque égale à — 2, charge de l'atome d'oxygène divalent.

Par contre la troisième règle concernant ici la différence dans les distances entre les cations des octaèdres partageant une face et une arête ainsi que la distorsion des angles octaédriques et tétraédriques n'est guère respectée. Nous observons sur la figure I-18 que la distance Na₁'—Na₂, associée à l'arête commune, n'est que très légèrement supérieure à la distance

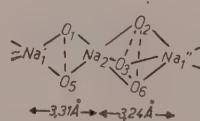


FIG. I-18.

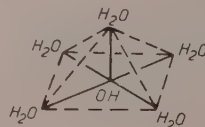


FIG. I-19.

FIG. I-18. — 2 NaOH. 7 H₂O. Diagramme montrant les éléments de la chaîne.

Traits pleins : liaisons de coordination (Na—H₂O).

Tirets : arêtes communes aux deux octaèdres de molécules d'eau qui entourent Na₁ et Na₂.

FIG. I-19. — 2 NaOH. 7 H₂O. Entourage de l'ion OH⁻.

Traits pleins : liaisons hydrogène (OH—H₂O).

Tirets : arêtes de la pyramide.

$\text{Na}_2 - \text{Na}_1'$, où Na_2 et Na_1' sont de part et d'autre de la face commune.

Ceci impliquerait donc une grande instabilité de la phase, accompagnée par des déformations considérables des octaèdres. Nous savons tout d'abord que ce composé représente la phase stable entre 35 et 46 % NaOH. La valeur des angles $\widehat{\text{ONaO}}$ et $\widehat{\text{Na}_1\text{ONa}_2}$ est normale sauf pour ceux faisant intervenir O_2 . La répulsion électrostatique mutuelle des cations des deux côtés de la face commune, jointe à des considérations d'ordre stérique, agit principalement sur les trois liaisons $\text{Na}_1 - \text{O}_2$, $\text{Na}_1 - \text{O}_3$ et $\text{Na}_2 - \text{O}_2$.

Chaque atome Na_1 est entouré de sept groupes OH situés à des distances inférieures à 5 Å. La distance $\text{Na}_2 - \text{OH}$ la plus faible est égale à 3,70 Å. Il existe également cinq autres groupes OH autour de chaque atome Na_2 , distants de moins 5 Å.

Les ions hydroxyles.

Chacun des deux groupes OH est entouré par cinq molécules d'eau qui forment une pyramide à base carrée (fig. I-19), chaque groupe OH se trouvant situé au centre de la base.

Ces molécules d'eau donnent leurs atomes d'hydrogène pour former ainsi des liaisons dont les longueurs sont comprises entre 2,66 et 2,88 Å.

L'atome d'hydrogène du groupe OH ne participe pas au réseau de liaisons-hydrogène mais il est probablement situé à l'extérieur de la pyramide, formant avec les cinq molécules d'eau le sixième sommet d'un octaèdre aplati.

Contrairement à ce que nous avons suggéré dans le cas de $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, il nous semble improbable ici que cet atome d'hydrogène fasse partie d'une liaison même faible, car la distribution tétraédrique de toutes les molécules d'eau est respectée sans avoir à faire intervenir l'atome d'hydrogène de l'ion hydroxyle.

La structure contient six distances OH — OH inférieures à 5 Å, la plus faible étant égale à 3,32 Å.

Les molécules d'eau.

Comme nous l'avons déjà dit, toutes les molécules d'eau sont coordonnées aux atomes de

sodium, cinq l'étant deux fois et les deux autres (O_4 et O_7) une fois seulement. Dans tous les cas l'atome d'oxygène présente une distribution tétraédrique de charges, la majorité des angles étant voisine de l'angle d'un tétraèdre régulier.

Les atomes O_1 et O_5 forment un « pont » entre Na_1 et Na_2 constituant ainsi l'arête commune des deux octaèdres (NaO_6).

Tandis que l'atome O_5 partage ses deux atomes d'hydrogène avec deux groupes OH, ceux appartenant à O_1 ne sont associés à aucune liaison-hydrogène. D'ailleurs on observe dans le modèle à trois dimensions un espace vide où on peut loger les atomes d'hydrogène de O_1 en supposant une distribution tétraédrique d'atomes.

Les atomes O_2 , O_3 et O_6 sont situés aux sommets de la face commune aux deux octaèdres et par conséquent sont liés à la fois à Na_1 et à Na_2 . Les molécules d'eau correspondantes échangent deux liaisons-hydrogène chacune avec les groupes OH ou d'autres molécules d'eau, jouant chaque fois le rôle de « donneur » d'hydrogène.

L'atome O_4 est situé au centre d'un tétraèdre défini par un atome de sodium (Na_1) situé à une distance de 2,37 Å, par O_3 (où $\text{O}_3 - \text{H} \dots \text{O}_4 = 2,87$ Å) et par deux groupes OH_2 distants de 2,84 et 2,70 Å (fig. I-20). Il échange des liaisons-hydrogène avec ces trois derniers, agissant comme « donneur » pour les groupes hydroxyle et accepteur pour O_3 .

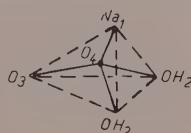


FIG. I-20. — $2 \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.
Entourage tétraédrique de O_4 .

Traits pleins : liaisons chimiques.
Tirets : arêtes du tétraèdre.

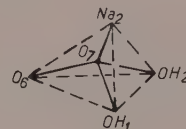


FIG. I-21. — $2 \text{NaOH} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.
Entourage tétraédrique de O_7 .

Traits pleins : liaisons chimiques.
Tirets : arêtes du tétraèdre.

De même O_7 n'est coordonné qu'à un atome de sodium (Na_2) qui est situé à un sommet du tétraèdre construit autour de O_7 (fig. I-21). Les trois autres sommets sont occupés par OH_1 , OH_2 et O_6 qui échangent avec O_7 des liaisons-hydrogène de longueur 2,66, 2,84 et 2,78 Å respectivement.

I. BIBLIOGRAPHIE

- BUERGER, M. J. (1942). — *X-ray Crystallography*, John Wiley, New York, 377.
 BUERGER, M. J. (1950). — *Acta Cryst.*, 3, 87.
 BUERGER, M. J. (1951). — *Acta Cryst.*, 4, 531.
 CHEDIN, J. et MARSAUDON, A. (1956). — *Makromol. Chem.*, Dtsch., 20, 57.
 CLASTRE, J. et GAY, R. (1950). — *J. Phys. radium*, Fr., 11, 75.
 COCHRAN, W. et DYER, H. B. (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 634.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1949). — *Acta Cryst.*, 2, 154.
 ELLER, G. VON (1955 a). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 78, 157.
 ELLER, G. VON (1955 b). — *Acta Cryst.*, 8, 641.
 ERNST, T. (1946). — *Nachr. Akad. Wiss., Göttingen, Math.-physik. Kl.*, 76.
 EVANS, H. I. et EKSTEIN, M. G. (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 540.
 HARKER, D. et KASPER, J. (1948). — *Acta Cryst.*, 1, 70.
 HEMILY, P. W. (1953). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 236, 1579.
 HEMILY, P. W. (1957 a). — *Acta Cryst.*, 10, 37.
 HEMILY, P. W. (1957 b). — *Acta Cryst.*, 10, 45.
 HEMILY, P. W. et WUNDERLICH, J. A. (1957). — *Acta Cryst.*, 10, 454.
 HOERNI, J. A. et IBERS, J. A. (1954). — *Acta Cryst.*, 7, 744.
 KARLE, J. et HAUPTMANN, H. (1950). — *Acta Cryst.*, 3, 181.
 LIPSON, H. et COCHRAN, W. (1953). — *The Determination of Crystal Structures*, G. Bell, London.
 LONSDALE, K. et GRENVILLE-WELLS, H. J. (1954). — *Acta Cryst.*, 7, 490.
 LU, C (1943). — *Rev. sci. Instrum.*, U. S. A., 14, 331.
 LUZZATI, V. (1951 a). — *Acta Cryst.*, 4, 120.
 LUZZATI, V. (1951 b). — *Acta Cryst.*, 4, 239.
 LUZZATI, V. (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 802.
 LUZZATI, V. (1953 a). — *Acta Cryst.*, 6, 152.
 LUZZATI, V. (1953 b). — *Acta Cryst.*, 6, 157.
 MACGILLAVRY, C. H. et al. (1955). — *Acta Cryst.*, 8, 478.
 PAULING, L. (1940). — *La nature de la Liaison chimique*. Trad. franç., Presses Universitaires de France, Paris.
 PICKERING, S. U. (1893). — *J. chem. Soc., G.-B.*, 63, 890.
 RICHARD, A. J. (1955). — Thèses, Nancy, p. 6.
 WILSON, A. J. C. (1942). — *Nature*, G.-B., 150, 152.
 WUNDERLICH, J. A. (1957). — *Acta Cryst.*, 10, 462.
 WUNDERLICH, J. A. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 220.
 WUNDERLICH, J. A. (1959). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, sous presse.
 ZACHARIASEN, W. H. (1952). — *Acta Cryst.*, 5, 68.

Étude morphologique de la cuprite de synthèse. Influence d'impuretés sur le facies⁽¹⁾

PAR A.-M. LEJUS,

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne, Paris.

Sommaire. — Un examen de la répartition des formes principales de cuprite (110, 111, 100) rencontrées dans la nature révèle la présence de (111) et (100) dans tous les gisements. Par contre, (110) n'apparaît que dans certains d'entre eux. Nous avons pensé rattacher cette apparition bien localisée à des propriétés particulières de milieu de croissance. En étudiant le facies de cuprite obtenue par voie de synthèse, nous avons pu montrer que (111) et (100) se développent selon les vitesses de formation des cristaux dans des conditions déterminées de température, concentration, pression... (110) n'apparaît que lorsque le milieu de croissance contient des impuretés minérales ces ions « impuretés » étant d'autant plus actifs que leurs dimensions sont plus faibles.

INTRODUCTION.

L'idée de ce travail a été suggérée par les statistiques relatives aux cuprites naturelles publiées par Kleber (Kleber et Schoeder, 1935). On apprend ainsi que les principales formes

sente, pour un certain nombre de gisements, la fréquence des formes isolées et associées.

TABEAU I.

**Persistance des formes de cuprite
dans un certain nombre de gisements.**

INDICE DE LA FORME	ISOLÉE	ASSOCIÉE	PERSISTANCE MOYENNE
111	93,3	85,4	89,4
110	76,6	64,6	70,6
100	70,0	64,6	67,3
112	36,6	43,8	40,2
122	10,0	20,8	15,4

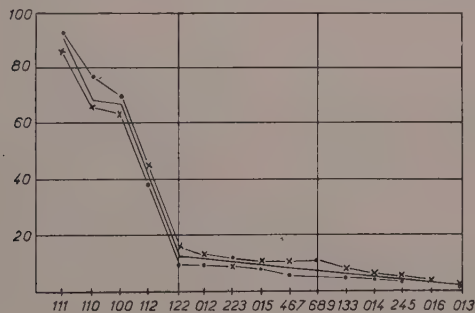


FIG. 1. — Courbe statistique montrant la fréquence des formes isolées et associées dans les gisements.

. : formes isolées ; × : formes associées.

rencontrées dans la nature sont : l'octaèdre, le dodécaèdre rhomboïdal et le cube. D'autres apparaissent aussi quelquefois, mais leur importance est bien moindre. Nous en avons un aperçu en considérant la courbe figure 1. Elle repré-

Or tandis que l'on rencontre (111) et (100) dans tous les gisements, (110) n'est présent que dans certains d'entre eux, ce que la statistique établie par Kleber ne met pas en évidence. Elle est, en effet, purement globale pour un ensemble de gisements. Elle ne peut donc pas faire apparaître la localisation de (110).

D'où l'idée de propriétés particulières de milieu de croissance liées à l'apparition de cette dernière forme.

On sait que divers autres accidents morpho-

(1) Extrait de thèse de troisième cycle.

logiques peuvent être rapportés à des conditions de milieu :

— le facies chalcotrichite en longs capillaires qui sont des cubes allongés suivant un axe quaternaire.

— l'hémiédrie énantiomorphe apparente dans certaines cuprites de Cornouailles. Ces cuprites se rencontrent avec des quartz droits et se présentent sous forme de gyroèdres droits. Il y a peut-être induction lors de la croissance.

Parmi les diverses théories morphologiques relatives à la cuprite, aucune ne fait état de la présence bien localisée de (110). Bravais parle de densité réticulaire des faces. Kleber s'attache aux axes de zone et à leur densité atomique. Il arrive à la succession : (111), (110), (100). La loi de Donnay Harker (1937) fondée sur les extinctions correspondant aux groupes de Schönflies donne une place prépondérante à (110), puis suivent (111) et (100). Hartmann et Perdok (1955) proposent une théorie fondée sur les énergies de liaison. Les faces les plus probables sont parallèles à deux directions de chaînes de liaisons fortes.

Si toutes ces théories sont, dans une certaine mesure, en accord avec l'importance des formes observées dans la nature, aucune ne fait inter-

venir le milieu dans lequel se développe le cristal de cuprite.

C'est pourquoi nous avons cherché à établir une corrélation entre l'apparition tout à fait localisée de (110) et l'influence du milieu où il prend naissance.

Nous savons en effet que, dans le cas des sels solubles (Kern, 1953), le facies en milieu pur dépend de conditions de sursaturation. Ce facies est modifié par la présence d'impuretés (Royer, 1934).

En nous inspirant de ces données, nous avons émis l'hypothèse suivante :

— L'apparition du dodécaèdre est due aux impuretés présentes dans le milieu de croissance ; le cube et l'octaèdre se développent selon les vitesses de formation des cristaux dans des conditions déterminées de concentration, de température, de pression...

En vue de vérifier l'exactitude de cette hypothèse, nous avons préparé de la cuprite par voie de synthèse. Nous avons étudié l'apparition des diverses formes en les rattachant à des conditions expérimentales données. Nous avons opéré tout d'abord en milieu pur, c'est-à-dire milieu ne contenant que les cations métalliques Cu^+ et Cu^{++} , puis en présence d'impuretés.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE MORPHOLOGIQUE DE LA CUPRITE EN MILIEU PUR

Parmi les préparations à notre disposition, nous avons choisi, pour obtenir Cu_2O , la décomposition d'un sel organique de cuivre bivalent. Les traces d'impuretés minérales sont ainsi évitées. De plus, les expériences sont d'une réalisation facile et ne nécessitent pas d'appareillage compliqué.

CHAPITRE I

ÉTUDE DE LA CUPRITE FORMÉE A PARTIR DE LA PYROLYSE DE L'ACÉTATE DE CUIVRE BIVALENT

a) TECHNIQUE OPÉRATOIRE : Nous avons étudié la pyrolyse de l'acétate de cuivre monohydraté $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nous en avons fait une solution de 72 grammes par litre. Elle correspond environ à la concentration de saturation pour une température voisine de 20° C.

30 centimètres cubes de cette solution sont introduits dans un tube en pyrex que l'on scelle. Protégé par une gaine d'acier, celui-ci est placé dans un four à température donnée. Au bout d'un certain temps, on filtre la cuprite formée. Le précipité est lavé à l'alcool absolu puis mis à sécher dans un dessiccateur à vide. Une fois sec, il est examiné à la loupe binoculaire.

b) ÉTUDE DU FACIES DE LA CUPRITE OBTENUE : Nous avons déterminé globalement les premiers stades de la décomposition de l'acétate par une étude aux rayons X des précipités obtenus au bout d'un temps très court. Nous trouvons la suite des transformations



Pour agir sur le facies de la cuprite qui se forme, nous allons faire varier trois facteurs : température, concentration, temps.

Voici, sous forme de tableaux, les principaux résultats obtenus.

1) *Influence de la température* (concentration et temps constants).

Concentration utilisée 72 g/l. Temps 48 heures.

Dans ce tableau, comme dans les suivants, les phases cristallines dominantes, les formes ou associations de formes dominantes aussi sont soulignées de un ou deux traits selon leur importance.

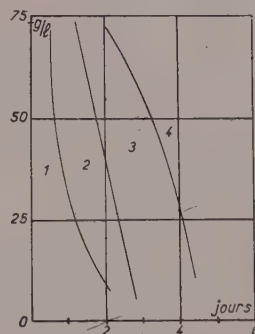


FIG. 3. — Domaine d'existence des formes apparues par variation de concentration initiale (ordonnées) et de durée de pyrolyse (abscisses).

1 : CuO ; 2 : CuO + Cu₂O (III) ; 3 : Cu₂O (100 et III associés) ; 4 : Cu₂O (100).

TABEAU II.

Influence sur le facies de la variation de la température.

Concentration et temps constants.

TEMPÉRATURE OBTENUS	PRODUITS	FORMES CRISTALLINES
$\theta < 150^\circ$	CuO	
	Cu ₂ O	III quelques centièmes de millimètres
$\theta = 150^\circ$	Cu ₂ O	(100) (III) associés : diam. moyen 1/10 mm
	CuO	Apparition progressive de (100) isolé
$\theta = 180^\circ$	Cu ₂ O	(100) (100) (III) associés
	Cu	Disparition progressive des facettes III Traces
$\theta = 200^\circ$	Cu ₂ O	(100) rares associations (100) (III)
	Cu	Traces

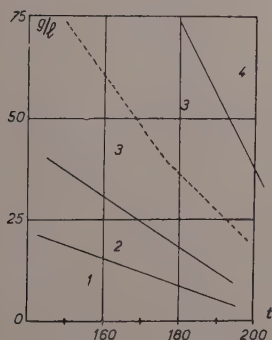


FIG. 2. — Domaine d'existence des formes apparues par variation de concentration initiale (ordonnées) et de température (abscisses).

1 : CuO ; 2 : CuO + Cu₂O (III) ; 3 : Cu₂O (100 et III associés) ; 4 : Cu₂O (100).

2) *Influence de la durée pour une même concentration à diverses températures.*

Concentration : 72 g/l.

Bulletin de Minéralogie, 1958.

3) *Influence de la concentration pour une même durée à diverses températures. Durée : 48 heures.*

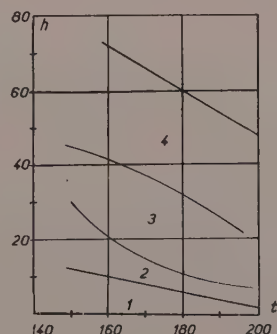


FIG. 4. — Domaine d'existence des formes apparues par variation de durée de pyrolyse (ordonnées) et de température (abscisses).

1 : CuO ; 2 : CuO + Cu₂O (III) ; 3 : Cu₂O (100 et III associés) ; 4 : Cu₂O (100).

TABLEAU III.

Influence du temps sur le faciès (t^0 et c constantes)

TEMPÉRATURE	TEMPS	PRODUITS OBTENUS	FORMES
$\theta < 150^0$	{ 8 jours	$\frac{\text{CuO}}{\text{Cu}_2\text{O}}$	(III) : quelques centièmes de millimètre
$\theta = 150^0$	{	$t < 15 \text{ h}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{Cu}_2\text{O}}$ traces (III)
		$15 < t < 48 \text{ h}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{Cu}_2\text{O}}$ (100) (III) associés
		$t > 48 \text{ h}$	Apparition progressive de (100) isolé
			$\frac{\text{Cu}_2\text{O}}{\text{Cu}_2\text{O}}$ Chalcotrichite en petite quantité sur les faces (100)
$\theta = 180^0$	{	$t < 7 \text{ h}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{Cu}_2\text{O}}$ (III) : quelques centièmes de millimètre
		$7 < t < 30 \text{ h}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{Cu}_2\text{O}}$ Association (100) (III)
			Forme isolée (100)
		$30 < t < 60 \text{ h}$	$\frac{\text{Cu}_2\text{O}}{\text{Cu}_2\text{O}}$ Forme isolée (100)
			Disparition progressive des facettes (III)
		$t > 60 \text{ h}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Cu}_2\text{O}}$ Grande quantité
$\theta = 200^0$	{	$7 < t < 30 \text{ h}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{Cu}_2\text{O}}$ (III) : quelques centièmes de millimètre
		$7 < t < 18 \text{ h}$	$\frac{\text{CuO}}{\text{Cu}_2\text{O}}$ (100) (III) associés, (100) isolé
		$18 < t < 48 \text{ h}$	$\frac{\text{Cu}_2\text{O}}{\text{Cu}_2\text{O}}$ (100) (100) (III) très rare
			Chalcotrichite sur certaines faces (100)

D'une façon générale on arrive à la succession suivante

$\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ en octaèdres puis cuboctaèdres puis cubes \rightarrow cuivre
 \rightarrow chalcotrichite.

Les domaines du cuboctaèdre et du cube sont bien déterminés. Celui de l'octaèdre l'est moins. En effet il est très restreint et peut passer inaperçu, surtout à haute température. C'est pourquoi des essais ont été faits pour une

même température à diverses concentrations. Le temps nécessaire à l'apparition de Cu_2O varie en sens inverse de la concentration.

4) *Étude des formes obtenues en début et fin de réaction.*

Pour une température de 150^0 , l'expérience est arrêtée dès qu'apparaissent les premiers cristaux de cuprite visibles à la loupe binoculaire.

TABLEAU IV.
Influence de la concentration sur le facies.

TEMPÉRATURE	CONCENTRATION	PRODUITS OBTENUS	FORMES OBSERVÉES
$\theta < 150^\circ$	72 g/l	CuO	(III) quelques centièmes de millimètre
		Cu ₂ O	
		CuO	
$\theta = 150^\circ$	72 g/l	CuO	(100) (III) associés
		Cu ₂ O	
	36 g/l	CuO	(III) quelques centièmes de millimètre
		Cu ₂ O	
	18 g/l	CuO	Traces (III)
		Cu ₂ O	
$\theta = 180^\circ$	72 g/l	Cu ₂ O	Forme isolée (100)
		CuO	
	36 g/l	Cu ₂ O	Disparition progressive des facettes (III)
		CuO	
	18 g/l	CuO	(100) (III) associés
		Cu ₂ O	
$\theta = 200^\circ$	72 g/l	Cu ₂ O	(100) rares associations (100) (III)
		Cu	
	36 g/l	Cu ₂ O	(100) (III) associés
		CuO	
	18 g/l	CuO	(100) (III) associés
		Cu ₂ O	
	9 g/l	CuO	Seul

(Voir figures 2, 3, 4, les courbes délimitant les divers domaines de formes simples, isolées ou associées, apparues par variation des facteurs températures, durée de pyrolyse, concentration.)

La figure 5 montre l'évolution du facies. De l'octaèdre, on passe au cuboctaèdre : de $\text{III} > 100$ à $100 < \text{III}$, puis au cube.

TABLEAU V.
Formes apparaissant en début de réaction.

$t = 150^\circ \text{C}$

TEMPS	CONCENTRATION	PRODUITS OBTENUS	FORMES OBSERVÉES
12 h	72 g/l	CuO Cu ₂ O	(III) de quelques centièmes de millimètre
18 h	36 g/l	CuO Cu ₂ O	(III) quelques centièmes de millimètre
34 h	18 g/l	CuO Cu ₂ O	(III) quelques centièmes de millimètre

TABLEAU VI.
Formes apparaissant en fin de réaction.

TEMPS	CONCENTRATION	PRODUITS OBTENUS	FORMES OBSERVÉES
48 h	72 g/l	Cu ₂ O	(100) rares (100) (III)
90 h	36 g/l	Cu ₂ O	(100) Chalcotrichite sur faces (100)
105 h	18 g/l	Cu ₂ O	(100) Chalcotrichite

On constate que la première forme observée est bien toujours l'octaèdre. Étudions main-

tenant ce qui se passe en fin de réaction. Celle-ci est décelable par la disparition complète de la coloration bleutée. Ici aussi, le temps de transformation totale en Cu_2O dépend de la concentration.

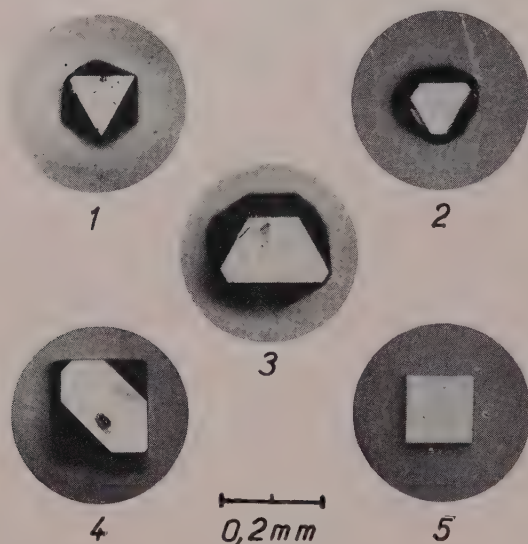


FIG. 5.
Évolution du facies observé sur des cristaux de Cu_2O .
On passe progressivement du (111) au (100).

Le cube est bien la seule forme subsistant bien que dans certains cas la chalcotrichite apparaisse. La présence de cette dernière doit être accidentelle car, malgré de nombreux essais, nous n'avons pu déterminer les conditions de son apparition.

5) *Résultats : Mise en évidence de divers domaines d'existence des formes.*

Nous pouvons mettre en évidence 3 domaines d'existence des formes.

L'octaèdre : Domaine très restreint.

Le cuboctaèdre : Domaine assez étendu. Les cristaux atteignent le dixième de millimètre et parfois plus.

Le cube : Forme stable. Domaine étendu.

CuO se forme en début d'opération. Il subsiste lors de la formation de Cu_2O en octaèdres et disparaît ensuite.

Le cuivre apparaît en fin de réaction aux dépens de la cuprite.

La figure 5 montre les diverses formes obtenues, en fonction de la température, de la con-

centration ou du temps. On constate que l'on passe progressivement de l'octaèdre au cuboctaèdre et au cube.

6) *Délimitation des divers domaines d'existence des formes.*

PRINCIPE : Nous allons étudier le pourcentage d'ions Cu^{++} transformés en cuprite en fonction du temps, pour une même concentration. On suit une parallèle à l'axe des abscisses de la courbe concentration = fonction du temps (fig. 6).

Cette détermination est difficile en début de réaction, car nous devons doser Cu_2O en présence de CuO .

Nous avons utilisé la méthode suivante. Elle est basée sur la différence de solubilité de ces deux oxydes dans l'ammoniaque. Un mélange $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ est agité avec une quantité suffisamment importante d'ammoniaque de façon à être loin de la saturation. Seule, la cuprite se dissout immédiatement, rendant la solution bleu intense. Cette coloration étant fonction de la quantité de cuprite dissoute, nous avons tout d'abord effectué des dosages colorimétriques, par comparaison avec des tubes témoins. Mais cette méthode étant assez peu précise (10 à 15 %) nous lui avons préféré le dosage de la solution ammoniacale de cuivre par une solution titrée de CNK.

TECHNIQUE DU DOSAGE DES IONS Cu^{++} TRANSFORMÉS EN CUPRITE : Un tube contenant 30 cm^3 de la solution d'acétate 72 g/l est mis à pyrolyser pendant un temps assez court (une heure par exemple). Il se forme ainsi un mélange $\text{CuO-Cu}_2\text{O}$ que l'on filtre. On pèse ce précipité. On en prend 20 milligrammes que l'on dissout dans 50 cm^3 d'ammoniaque pure. La cuprite passe en solution. On fait une prise d'essai de 20 cm^3 de cette solution que l'on dose avec une solution N/2 de CNK jusqu'à décoloration. On en déduit ainsi la quantité de cuprite dans la prise d'essai et dans le précipité, ce dernier étant supposé homogène.

Nous avons au préalable déterminé les volumes de CNK nécessaires à la décoloration de solutions témoins. Celles-ci ont été préparées en dissolvant des quantités connues de cuprite dans 50 cm^3 d'ammoniaque.

Pour 5 mg Cu_2O	0,3 cm^3 CNK
Pour 10 mg Cu_2O	0,7 cm^3 CNK
Pour 20 mg Cu_2O	1,4 cm^3 CNK

TYPE DE CALCUL : Concentration initiale
72 g/l.

Durée de pyrolyse 45 minutes.

Température 180°.

Poids de précipité CuO-Cu₂O : 300 mg.

On en dissout 20 mg dans 50 cm³ d'ammoniaque.

Prise d'essai de 20 cm³ décolorée pour 0,95 cm³ CNK.

En se reportant à la courbe, on trouve 13 mg de Cu₂O.

Poids de cuprite dans le précipité

$$\frac{300}{20} \times 13 = 195 \text{ mg.}$$

Poids moléculaire Cu₂O : 143. Poids moléculaire Cu : 63,5.

D'où poids de cuivre dans le précipité

$$\frac{195 \times 127}{143} = 173 \text{ mg}$$

Cu (CH₃CO₂)₂, H₂O = 199, 57 correspondant à 63,5 de cuivre.

Poids de cuivre dans 30 cm³ de solution (72 g/l).

$$72 \times \frac{63,5}{199,57} \times \frac{30}{1000} = 0,687 \text{ g} = 687 \text{ mg}$$

D'où pourcentage d'ions cuivre dans la solution transformée en cuprite $173/687 = 0,25$ ou encore 25 %.

TABLEAU VII.

Influence du temps sur le % d'ions Cu transformés en cuprite.

Concentration 72 g/l Température 180°

TEMPS	% IONS Cu TRANSFORMÉS EN CUPRITE
3/4 h	25 %
1 h 15	28 %
3 h	37 %
5 h	38 %
7 h	50 %
10 h	77 %
12 h	83 %
21 h	90 %
32 h	93 %
44 h	99 %
52 h	84 %

Pour des durées de pyrolyse supérieures à 45 heures, à 180° le pourcentage de transformation en cuprite décroît. Ceci est dû à la réduction de Cu₂O en cuivre métallique (Fig. 6).

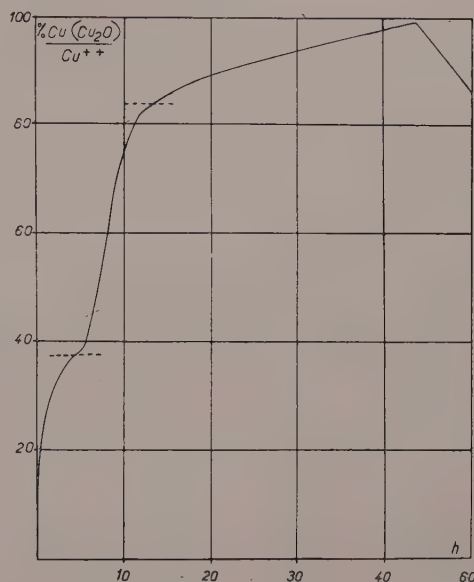


FIG. 6. — Courbe indiquant le % d'ions Cu transformés en Cu₂O en fonction du temps.

Température = 180° ; Concentration initiale : 72 g/l.

c) ÉTUDE DES RÉACTIONS DÉTERMINANT LE FACIES.

La pyrolyse de l'acétate de cuivre (Case-neuve, 1879) donne dans ses premiers stades du CuO. Divers composés organiques plus ou moins réducteurs, tels que aldéhydes, cétones, acides, etc... se forment ensuite. Agissant sur CuO, ils le transforment en Cu₂O. Ceci se fait en trois étapes :

Hydrolyse de l'acétate,
Formation des réducteurs organiques,
Réduction en Cu₂O.

L'apparition de Cu₂O est conditionnée par la plus lente de ces trois réactions. Les facteurs expérimentaux de cette réaction lente sont ceux qui déterminent les variations du facies:

1) *Hydrolyse de l'acétate* : L'hydrolyse est-elle une phase rapide ? Nous avons vu précédemment (tableaux V et VI) que le temps d'apparition de Cu₂O dépend de la concentration initiale en acétate. Il est d'autant plus court que celle-ci est plus forte. Or ceci est en désaccord apparent avec le fait qu'une hydrolyse est d'autant plus avancée que la concentration est plus faible.

Aussi concluons-nous qu'ici l'hydrolyse est une phase rapide dans la transformation.

2) *Formation des réducteurs et réduction* : Il reste donc à déterminer laquelle de ces deux réactions est la plus lente. Dans ce but, nous avons réalisé l'expérience comparative suivante :

Un tube contenant une solution d'acétate de cuivre de concentration C_1 est pyrolysé pendant un temps t_1 . Il se forme une certaine quantité de CuO et Cu_2O . Le filtrat, de concentration C_2 inférieure à C_1 , est remis au four à la même température T que précédemment.

Parallèlement, un tube contenant une solution de concentration initiale C_2 , n'ayant subi aucun traitement thermique, est mis au four au même moment.

On constate que, dans le premier tube, la réduction complète se fait très rapidement (10 heures). Il n'en est pas de même pour le second où la transformation n'a lieu qu'après un temps assez long (90 à 100 heures).

Nous pouvons en conclure que, dès que le réducteur est présent, la réduction se fait rapidement. C'est le cas du premier tube. Si pour le deuxième, la transformation a été longue, c'est qu'il a fallu laisser aux réducteurs le temps de se former. Cette phase est donc la plus lente.

Par conséquent, les facteurs concentration, durée, température contenus dans les tableaux II, III, IV, peuvent conditionner la formation lente des réducteurs et plus particulièrement la concentration même de ces réducteurs.

d) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN RÉDUCTEUR SUR LE FACIES.

Dans la pyrolyse de l'acétate, nous obtenons, tout d'abord du CuO , puis divers composés organiques réducteurs. Nous avons donc essayé d'obtenir de la cuprite aux formes variées en partant de CuO et d'un réducteur en quantité connue.

1) *Cas du glucose*. Nous avons utilisé en premier du glucose. En tant que corps organique, il n'introduit aucune impureté minérale susceptible de modifier le facies.

MODE OPÉRATOIRE : Dans un tube en pyrex, on introduit 440 mg. de CuO , une certaine quantité de la solution de glucose, puis on amène le volume à 30 cm^3 par addition d'eau distillée. Le tube, une fois scellé, est mis au four.

Nous avons choisi 440 mg de CuO , car c'est la quantité correspondant à 30 cm^3 de solution 1/2 saturée d'acétate.

La solution de glucose comporte 30 g par litre. Bien qu'arbitraire, cette proportion a un

ordre de grandeur comparable au maximum de réducteurs possibles dans la pyrolyse de l'acétate.

RÉSULTATS : Pour une durée de 30 heures à une température de 130 à 140°. Nous rappellerons ici que l'acétate seul, pyrolysé à cette température, n'a pas donné de Cu_2O en quantité appréciable au bout de 8 jours.

TABLEAU VIII.

Influence de la proportion de réducteur sur la cuprite formée à partir de CuO .

CONCENTRATION EN RÉDUCTEUR	PRODUITS OBTENUS	FORMES OBSERVÉES
10 cm^3 de solution	Cu	Traces
	CuO	
	Cu_2O	(100) quelques dixièmes de millimètre (100) (III) associés
5 cm^3 de solution	Cu	Traces
	CuO	
	Cu_2O	(100) (III) associés (III) en formes isolées
2 cm^3 de solution	CuO	
	Cu_2O	(III) isolés

2) *Cas de l'aldéhyde formique* : Nous avons ensuite utilisé comme réducteur de l'aldéhyde formique à 30 % en poids en prenant la même quantité initiale de CuO que dans l'expérience précédente. Temps de pyrolyse : 3 h 30 à 150°.

TABLEAU IX.

Influence de la proportion en aldéhyde sur le facies de Cu_2O obtenue à partir de CuO .

CONCENTRATION EN ALDÉHYDE	PRODUITS OBTENUS	FORMES OBSERVÉES
5 cm^3	Cu	
	Cu_2O	100 plusieurs dixièmes de millimètre (100) (III) associés
2,5 cm^3	Cu	Traces
	Cu_2O	(100) (III) associés (100) isolés (rares) (III) isolés (rares)
1 cm^3	Cu_2O	(III) isolés seuls

3) *Résultats complémentaires* : Nous pouvons compléter les résultats précédents par l'expérience suivante : l'acétate de cuivre, additionné de réducteur, est mis au four à température assez basse (80-90° C) de telle façon que la pyrolyse ne se produise pas. Pour un temps de réduction de 20 heures, avec l'aldéhyde formique, nous obtenons :

TABLEAU X.

Influence de la proportion d'aldéhyde formique sur le facies de Cu_2O obtenue à partir de l'acétate.

CONCENTRATION EN ALDÉHYDE	PRODUITS OBTENUS	FORMES OBSERVÉES
10 cm^3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}_2\text{O} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{(100)} \text{ isolés} \\ \text{(100)} \text{ (III)} \text{ associés à} \\ \text{facettes (III) peu} \\ \text{développées} \end{array} \right.$
5 cm^3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}_2\text{O} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{(100)} \text{ isolés} \\ \text{(100)} \text{ (III)} \text{ associés} \end{array} \right.$
2 cm^3	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu}_2\text{O} \\ \text{---} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{(100)} \text{ (III)} \text{ associés à} \\ \text{facettes (III) dé-} \\ \text{veloppées} \end{array} \right.$

Nous voyons donc que la concentration en réducteur joue un rôle essentiel sur les modifications du facies. En effet, nous avons pu mettre en évidence, en ne faisant varier que cette concentration, la suite :

octaèdre \rightarrow cuboctaèdre \rightarrow cube

identique à celle que nous avons obtenue précédemment par pyrolyse directe de l'acétate de cuivre. On peut donc dire que l'octaèdre, le cuboctaèdre et le cube, ne se différencient que par leur vitesse de formation.

Ce fait est à rapprocher du cas des sels solubles dont le facies en milieu pur dépend de la vitesse d'apparition des cristaux ; cette vitesse dépend par exemple de la sursaturation.

Notons que, dans le cas de CuO , la rapidité de la réduction dépend de la nature du réducteur. L'aldéhyde prend le pas sur le glucose.

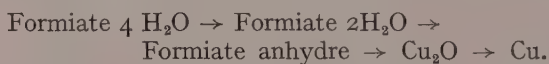
CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA CUPRITE FORMÉE PAR PYROLYSE D'UNE SOLUTION DE FORMIATE DE CUIVRE BIVALENT

Après celle de l'acétate, nous avons étudié la pyrolyse d'un autre sel organique de cuivre se décomposant facilement : le formiate $(\text{HCOO})_2 \text{Cu}$, $4 \text{H}_2\text{O}$.

MODE OPÉRATOIRE : Nous opérons en tube scellé de la même façon que pour l'acétate. La solution comporte 125 g de formiate par litre. Elle correspond à une concentration voisine de la saturation pour une température de 20° C. Afin d'éviter, à l'intérieur du tube, une surpression due aux gaz CO et CO_2 dégagés, nous n'introduisons que 10 cm^3 de solution au lieu de 30 pour l'acétate.

FORMES OBSERVÉES : La forme observée, quelles que soient les conditions de température, concentration ou temps, est l'octaèdre. De rares facettes de cubes peuvent apparaître, mais elles sont de faible étendue. Une étude des différents termes de cette pyrolyse faite aux rayons X, donne les résultats suivants :



EXPLICATION : La cuprite n'est ici qu'un stade de passage lors de la transformation du formiate. CO , le réducteur probable, se forme rapidement. La réduction est brutale, Cu_2O commençant à donner du cuivre tandis que tout le formiate n'a pas encore été décomposé. Seule, la forme de début de réaction est observable, les autres ne le sont pas à cause de la transformation rapide de la cuprite en cuivre. Il est possible qu'en tempérant la réaction, on atteigne les différents domaines d'existence des formes.

CONCLUSION

Les formes simples observées, cube et octaèdre, et les développements relatifs de ces formes simples dans leurs associations, sont liés aux vitesses de formation cristallines. Ces vitesses dépendent de la concentration en réducteur de la solution, c'est-à-dire de la rapidité avec laquelle il se forme.

Quant au dodécaèdre rhomboïdal, soit en association, soit en forme isolée, il ne se produit ni dans la réduction de l'acétate, ni dans la réduction du formiate. En milieu exempt de tout cation métallique autre que le cuivre, il n'apparaît pas. C'est ce que nous présu-

mions. En effet, au début de cet exposé, nous avons émis l'hypothèse d'une corrélation entre la présence de cations autres que le cuivre dans la solution mère et la formation du dodécaèdre rhomboïdal. Le contrôle de cette hypothèse fait l'objet de la deuxième partie de ce travail.

DEUXIÈME PARTIE

INFLUENCE D'IMPURETÉS SUR LE FACIES

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS

a) IMPURETÉS PRÉSENTES DANS LES GISEMENTS.

La cuprite rencontrée dans la nature (Dana, 1944; Doelter, C., 1926; Hintze, 1933), est souvent impure et mélangée à des oxydes de fer, argiles ferreuses et minerais secondaires de cuivre. La principale forme observée est, dans tous les cas, l'octaèdre. Cependant, il est à remarquer que le dodécaèdre est toujours présent dans les gisements contenant du fer (Chessy, Hartz, Westphalie, Toscane, Sardaigne...). Nous pouvons rencontrer aussi la cuprite comme minéral secondaire dans les mines de plomb et de zinc qui contiennent souvent de l'argent. Dans ce cas, à côté de l'octaèdre et du cube, existe le dodécaèdre, mais avec un développement peu important par rapport aux deux premières formes (Allemagne, Sardaigne, Espagne, Russie).

b) GENÈSE.

Dans la nature, la cuprite se forme par voie aqueuse (Doelter, C. 1926). Les eaux de circulation transforment le sulfure de cuivre en sulfate, puis en carbonate qui donne ensuite de l'hydroxyde de cuivre. Ce dernier se décompose pour donner du cuivre et de la cuprite. Ces eaux entraînant toujours des sels alcalins et alcalino-terreux, l'idée qu'ils pourraient jouer un rôle dans la formation du dodécaèdre n'est pas à rejeter.

c) TECHNIQUE.

C'est pourquoi nous avons utilisé, comme impuretés, des sels des métaux lourds trouvés dans les gisements de cuprite, puis des halogénures et autres sels alcalins et alcalino-terreux.

Ces impuretés sont introduites, sous forme de poudre, dans des tubes en pyrex contenant 30 cm³ d'une solution d'acétate de cuivre de 72 g par litre. Scellés, ils sont, comme précédemment, mis à pyrolyser, à une température fixée arbitrairement à 150°, pendant 50 à 60 heures.

Nous appelons R_0 le rapport : charge de l'ion impureté / charge de l'ion Cu^{++} dans la solution initiale :

$$R_0 = \frac{\text{Charge cation impureté}}{\text{Charge } \text{Cu}^{++}}$$

Dans la plupart des cas, R_0 est choisi égal à 1/100 afin d'éviter des réactions chimiques secondaires. Nous pouvons classer les impuretés en trois catégories :

- Influence de sels alcalins.
- Influence de sels alcalino-terreux.
- Influence de sels de métaux lourds.

CHAPITRE II

PRINCIPAUX RÉSULTATS QUALITATIFS

a) INFLUENCE DE SELS DE MÉTAUX ALCALINS : Li, Na, K, NH_4 (Voir tableau XI.)

D'après ces quelques expériences faites avec des sels alcalins comme impuretés, nous constatons que, parmi les anions, Cl^- est le plus efficace. En effet, les faces du dodécaèdre obtenues en présence de chlorures sont étendues, nettes et réfléchissantes (fig. 7). Dans le cas des cations, Li convient mieux que Na, puis vient K. NH_4 fait apparaître de larges faces (110), mais elles sont peu nombreuses, comparées au nombre total des cristaux.

Voyant cette succession assez nette, Li-Na-K- NH_4 , il y aura lieu plus loin, d'établir

TABLEAU XI.
Influence de sels de métaux alcalins.

IONS	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
Ordre d'importance de faces	(100) (110) <u>110</u>	(100) (110) (111) <u>110</u>	(100) (110) <u>110</u>	(100) (111) (110) <u>110</u>
Cl ⁻	Faces nettes bien réfléchissantes Faces nombreuses Développement 110 parfois > 100	Faces bien réfléchissantes moins nombreuses qu'avec ClLi Étendue 110 = Étendue 100	Qualité et nombre de faces inf. à celles obtenues avec ClNa Étendue 110 nettement plus faible	Faces bien réfléchissantes mais peu nombreuses Étendue 110 = Étendue 100
Br ⁻	(100) (110) <u>110</u>	(100) (110) <u>110</u>	(100) (110) <u>110</u>	
BrCu gênant Cristaux corrodés	Faces nettes peu nombreuses mais étendues 110 < 100	Faces de très mauvaise qualité	Faces de très mauvaise qualité	
CN ⁻	(100) (111) (110) <u>110</u>	(100) (111) (110) <u>110</u>	(100) (111) (110) <u>110</u>	
	Facettes peu réfléchissantes Peu étendues 110 < 100	Facettes peu réfléchissantes Peu étendues 110 < 100	Facettes peu réfléchissantes Peu étendues 110 < 100	
NO ₃ ⁻	(100) (110) (111) <u>110</u>	(100) (110) (111) <u>110</u>	(100) (111) (110) <u>110</u>	(100) (110) (111) <u>110</u>
	Faces bien réfléchissantes Étendues 110 < 100	Faces bien réfléchissantes Étendues 110 < 100	Facettes peu réfléchissantes Peu étendues 110 < 100	Faces réfléchissantes Assez étendues 110 < 100
CO ₃ H ⁻	(100) (110) (111) <u>110</u>	(100) (110) (111) <u>110</u>	(100) (111) (110) <u>110</u>	(100) (110) (111) <u>110</u>
	Faces nettes bien réfléchissantes Peu nombreuses Étendues 110 < 100	Facettes rares Peu étendues 110 < 100	Facettes rares Peu étendues 110 < 100	Faces réfléchissantes Peu nombreuses Assez étendues 110 < 100
CO ₃ ²⁻	(100) (110) (111) <u>110</u>	(100) (110) (111) <u>110</u>	(100) (111) <u>110</u>	(100) (111) (100) <u>110</u>
	Facettes peu nombreuses Peu étendues 110 < 100	Facettes peu nombreuses Peu étendues 110 < 100	Facettes rares Peu étendues 110 < 100	Facettes rares Peu étendues 110 < 100

Légende : 110 est souligné de 3, 2, 1 trait et parfois pas souligné selon l'importance du dodécaèdre apparu.

une corrélation entre les dimensions des ions et les formes observées.

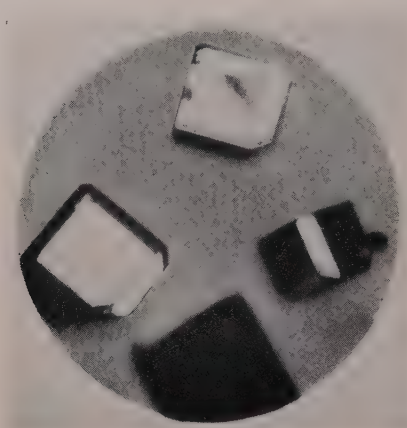


Fig. 7. — Influence de ClNa sur l'apparition de (110) .

b) INFLUENCE DE SELS DE MÉTAUX ALCALINO-TERREUX : Mg, Ca, Ba.

celui-ci convenant nettement mieux que Ba. Les dimensions des ions interviennent donc sûrement dans l'influence comparative des diverses impuretés sur le facies.

c) INFLUENCE DE LA PRÉSENCE SIMULTANÉE DE PLUSIEURS IONS ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX.

Les eaux de circulation renfermant de nombreux ions, nous avons étudié la présence de plusieurs d'entre eux sur le facies. Nous avons essayé de voir si les effets sont additifs. L'anion utilisé est Cl^- .

Nous avons commencé par l'association Mg-Ca-Na , ces ions pris isolément ayant donné les meilleurs résultats.

Nous avons fait diverses expériences pour un R_0 total égal à $2/100$. Nous avons mis, tout d'abord, un de ces trois cations en excès par rapport aux deux autres, puis les trois en même proportion. C'est ce dernier cas qui donne les meilleurs résultats, chacun des ions intervenant pour $0,66\%$ puisque le rapport R_0

TABEAU XII.

Influence de sels de métaux alcalino-terreux.

IONS	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Ba ⁺⁺
Ordre importance des faces	(100) (110) (III)	(100) (110) (III)	(100) (101) (III)
	$\text{Cl}_2\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$ <u>110</u>	$\text{Cl}_2\text{Ca}, 2\text{H}_2\text{O}$ <u>110</u>	$\text{Cl}_2\text{Ba}, 2\text{H}_2\text{O}$ <u>110</u>
Cl^-	Faces très nettes, très réfléchissantes et nombreuses Étendue 110 souvent > 100	Faces nettes réfléchissantes nombreuses Étendue 110 = Étendue 100	Faces réfléchissantes mais moins nombreuses Étendue 110 plus faible 110 < 100
NO_3^-	Résultats médiocres : 110 est de faible étendue Il n'affecte qu'un petit nombre de cristaux		
CO_3^{--}	Mauvais résultats : 110 est présent sous forme de toutes petites faces très rares et très peu réfléchissantes		

Légende : selon son importance, (110) est souligné de 3, 2, 1 trait ou pas souligné du tout.

D'après le tableau précédent, nous voyons que, parmi les sels alcalino-terreux, ce sont les chlorures qui font apparaître les plus belles faces de dodécaèdre. Les cristaux obtenus dépassent parfois $3/10$ de millimètre. Ce sont les plus gros que nous ayons obtenus. Parmi les cations, Mg donne de meilleurs résultats que Ca,

est égal à $2/100$. De belles associations (III) (100) (110) sont ainsi obtenues. Cependant les influences ne sont que partiellement additives. En effet, le dodécaèdre apparu a une étendue supérieure à celle obtenue avec l'un de ces trois cations pris isolément, avec la concentration relative 1% , mais il n'est pas développé

considérablement. Dans le cas d'une additivité totale, on pourrait espérer avoir, sinon des dodécaèdres isolés, du moins des dodécaèdres dominant très nettement par rapport aux autres formes.

Nous avons aussi fait des essais d'alcalins $\text{Na} - \text{K} - \text{NH}_4$, avec les mêmes proportions que pour $\text{Mg} - \text{Ca} - \text{Na}$. Les résultats sont bons, car de belles faces (110) apparaissent. Ici aussi, les influences ne sont que partiellement additives.

d) INFLUENCE DE SELS DE MÉTAUX LOURDS : Fe, Pb, Zn, Ag.

Le cas du fer est intéressant, car ce corps est toujours présent dans les gisements où le dodécaèdre a une importance au moins égale à celle des autres formes. Quel que soit l'anion qui lui est associé, il fait apparaître le dodécaèdre.

D'après ces quelques expériences, on peut relever un fait certain : les faces du dodécaèdre rhomboïdal apparaissent, lorsque la synthèse est faite, sur les cubes et cuboctaèdres de cuprite.

Comme impuretés, nous avons introduit surtout celles que l'on trouve le plus fréquemment dans les gisements de cuprite, ou qui sont les plus habituelles dans les eaux de circulation, ou encore qui peuvent servir de termes de comparaison.

Malgré de multiples essais, nous n'avons jamais pu obtenir de dodécaèdres isolés. La seule évolution que nous puissions suivre est l'importance de cette forme simple par rapport à la forme à laquelle elle est associée. Cette importance dépend des dimensions des ions introduits, comme nous l'avons vu dans le cas des alcalins et alcalino-terreux.

TABLEAU XIII.

Influence de sels de métaux lourds.

IONS	Ag^+	Fe^{++}	Pb^{++}	Zn^{++}
Ordre importance des faces	(100) (III)	(100) (110)	(100) (110)	
Cl^-	Pas	<u>110</u> Faces nettes bien réfléchissantes assez nombreuses Étendue $110 \leq 100$	<u>110</u> Faces bien réfléchissantes Peu nombreuses Étendue $110 \leq 100$	Cl_2Zn trop hygroscopique Pas de résultats
SO_4^{--}	de	(100) (110) (III) <u>110</u> Faces nettes, peu nombreuses $110 < 100$		(100) (110) <u>110</u> Faces peu nombreuses Très petites $110 \ll 100$
CO_3^{--}	110	(100) (110) (III) <u>110</u> Faces nettes, peu nombreuses $110 < 100$	(100) (110) <u>110</u> Faces assez nombreuses Très petites $110 \ll 100$	(100) (110) <u>110</u> Faces peu nombreuses Très petites $110 \ll 100$
CH_3CO_2^-			Chalcotrichite seule	(100) (110) <u>110</u> Faces peu nombreuses Très petites $110 \ll 100$

Légende : selon son importance, (110) est souligné de 3, 2, 1 trait ou pas souligné du tout.

CHAPITRE III

ÉTUDE PLUS APPROFONDIE DES CHLORURES

Les chlorures étant les corps convenant le mieux pour faire apparaître les faces du dodécaèdre rhomboïdal, ce sont eux que nous avons choisis pour faire une étude comparative de l'influence des divers cations (1).

Pour un rapport $R_0 = 1/100$, nous avons comparé le rôle des cations suivants Li-Na-K-NH₄-Mg-Ca-Ba-Fe-Pb. Leur action est différente de l'un à l'autre. En effet, les dodécaèdres formés grâce à eux se caractérisent par

- 1) Étendue et qualité des faces.
- 2) Nombre de cristaux présentant des faces (110) par rapport au nombre total de cristaux.

Pour certains cations, les deux caractères sont aussi importants. Pour d'autres, un seul est manifesté.

a) CLASSIFICATION DES CATIONS D'APRÈS L'ÉTENDUE DES FACES DE (110) APPARUES.

Le premier essai de classification a été fait d'après l'étendue relative du dodécaèdre par rapport au cube. Le cube est en effet la forme stable dans les conditions de l'expérience (150°, 50 à 60 h, $c = 72$ g/litre).

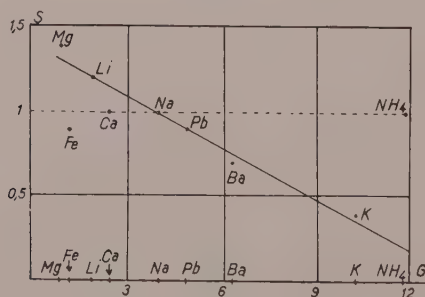


FIG. 8. — Courbe indiquant, pour chaque ion, l'étendue du (110) formé.

Abscisses : rapport volume/charge = G.
Ordonnées : rapport des surfaces = S.

Soit S le rapport $\frac{\text{Surface (110)}}{\text{Surface (100)}}$. Il est égal à 1 lorsque le cube et le dodécaèdre associés ont un développement identique.

(1) Des expériences ultérieures ont montré que ClH était encore plus actif que les chlorures quant à l'apparition de (110).

Après sélection à la loupe binoculaire, pour chaque ion, des cristaux pour lesquels les faces (110) ont un développement maximum, nous avons donné une valeur approximative au rapport S (Voir le tableau XIV). Ces nombres représentent des repérages et non des mesures.

b) CLASSIFICATION DES CATIONS D'APRÈS LE POURCENTAGE DE CRISTAUX AFFECTÉS PAR (110).

Nous tenons compte maintenant du nombre de cristaux présentant des faces (110) par rapport au nombre total de cristaux. Pour cela nous avons pris au hasard une cinquantaine de cristaux, et déterminé le pourcentage de ceux qui sont affectés par (110). Cette détermination statistique a été répétée plusieurs fois pour chaque ion (Voir tableau XIV).

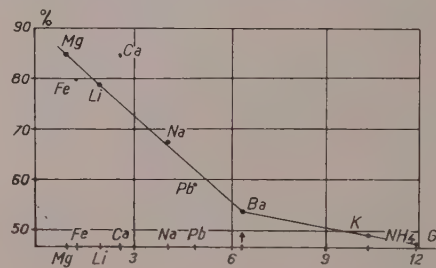


FIG. 9. — Pourcentage de cristaux affectés par (110).

Abscisses : rapport volume/charge = G.
Ordonnées : % de cristaux affectés par (110).

c) CLASSIFICATION D'APRÈS L'INFLUENCE DES DEUX CARACTÈRES PRÉCÉDENTS.

A notre avis, un ion est d'autant plus efficace qu'il répond mieux aux deux caractères cités plus haut :

- 1) Faces (110) nettes et étendues.

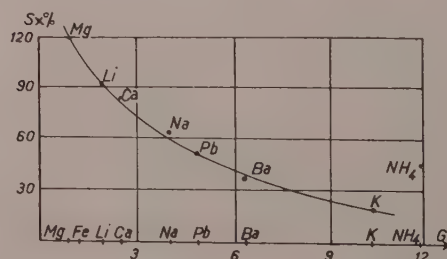


FIG. 10. — Courbe indiquant pour chaque ion l'influence des deux caractères.

Abscisses : rapport volume/charge = G.
Ordonnées : produit du rapport S par le % de cristaux affectés, pour chaque ion.

2) Pourcentage de cristaux portant des faces (110). A titre indicatif, nous avons multiplié entre elles les valeurs trouvées pour chacun de ces caractères pris isolément. (Voir tableau XIV).

d) CONSIDÉRATIONS SUR LES DIMENSIONS DES IONS.

Avant d'étudier l'influence du rayon des ions, nous avons pensé qu'une interprétation structurale était possible, soit par la considération de paramètres absolus, soit par celle de dimensions de liaisons entre la cuprite et les impuretés introduites. Toutefois, la comparaison des valeurs numériques, très diverses pour les neuf chlorures, ne nous a pas permis de faire apparaître une classification des impuretés qui approche de celle établie au paragraphe précédent (voir tableau XIV).

TABLEAU XIV.

Influence de la dimension des ions.

Ions	I $S = \frac{S(110)}{S(100)}$	II % de cristaux portant des (110) Approximation : 10 %	I × II Influence des deux caractères	III $G = \frac{\text{Volume}}{\text{Charge}}$
Mg...	1,4	85	120	0,98
Fe...	0,9	80	72	1,19
Li...	1,2	79	94	1,98
Ca...	1	85	85	2,49
Na...	1	67	67	3,93
Pb...	0,9	59	53	4,70
Ba...	0,7	54	38	6,10
K...	0,4	49	20	9,82
NH ₄ ...	1	47	47	11,90

Il est très aléatoire de distinguer des recouvrements de mailles ou de liaisons qui justifient l'apparition des facettes (110) sur la cuprite. Aussi avons-nous pensé qu'il convenait surtout d'établir une corrélation entre les dimensions des ions et leur efficacité.

Nous avons vu, dans le deuxième chapitre, que l'ion impureté convenait d'autant mieux qu'il était plus petit. Nous avons donc cherché à préciser l'influence de la grosseur de cet ion sur la qualité et le nombre de faces (110) formées.

Nous n'avons pas considéré le rayon du

cation, mais son volume rapporté à l'unité de charge. Cette grandeur a pour mesure l'inverse d'une densité de charge. Pour les cations monovalents, leur volume donne directement une valeur repère. Pour les cations bivalents, c'est le demi-volume qui intervient.

En classant les divers cations d'après cette grandeur G, nous obtenons une suite qui correspond approximativement aux résultats expérimentaux de classification trouvés précédemment.

(Voir les figures 8, 9, 10). Les courbes représentant l'étendue des faces par rapport à G, le pourcentage de cristaux affectés par (110) par rapport à G, et l'influence de ces deux caractères par rapport à G sont régulières. Les seuls écarts sont dus à Fe et NH₄. Il n'y a rien d'étonnant, car ces deux ions ont un caractère spécial au point de vue constitution.

L'étude de ces différentes courbes permet de répartir les cations en trois groupes distincts :

1) *Groupe des cations de rayon inférieur à celui de Cu⁺* : Il comporte Mg⁺⁺, Fe⁺⁺, Li⁺, Ca⁺⁺. Sauf pour Fe⁺⁺, les résultats obtenus sont excellents. En effet, les faces (110) présentes répondent simultanément aux deux caractères d'une façon bien marquée. Les cristaux porteurs de faces (110) sont nombreux, et l'étendue de ces faces est souvent dominante par rapport à celle du cube associé.

2) *Groupe des cations légèrement plus gros que Cu⁺* : C'est la suite Na⁺, Pb⁺⁺, Ba⁺⁺. Les résultats sont bons, mais le dodécaèdre apparu répond surtout à l'un ou l'autre de ces caractères et non aux deux à la fois.

3) *Groupe des gros cations* : K⁺ et NH₄⁺. L'efficacité de ces cations est médiocre. Si, pour NH₄⁺, la valeur du rapport S est élevée, le pourcentage de cristaux affectés par (110) est faible. Dans le cas de K⁺, ces deux valeurs sont faibles.

CHAPITRE VI

ÉTUDE AUX RAYONS X D'ÉCHANTILLONS DE COLLECTION

Afin de voir l'influence des impuretés sur le paramètre de la cuprite, nous avons fait une étude aux rayons X de divers échantillons provenant de Chessy, Cornouailles, Mexique, Katanga et Grèce.

Parallèlement, nous avons fait des dia-

grammes de poudres de cuprite obtenue par synthèse en milieu pur, puis en présence de diverses impuretés.

Pour chaque cliché, nous avons calculé le paramètre en prenant la moyenne arithmétique des valeurs trouvées pour chacune des raies.

L'écart entre les valeurs trouvées d'un échantillon à l'autre est très faible et ne dépasse pas

0,5 %. C'est la limite de l'erreur expérimentale. L'impureté fixée, telle que CuCl , pourrait conduire à un léger gonflement de la maille période de Cu_2O ; c'est ce que nous pensons. Cependant cette augmentation doit être si faible qu'elle est pratiquement indécélable par les diagrammes de poudres obtenus par les techniques usuelles.

CONCLUSION

Ce travail nous a montré, comme Royer (1934), l'avait établi depuis longtemps, que la présence d'impuretés dans les solutions mères de cristaux modifient leur facies.

Nous nous sommes attachés, ici, à la morphologie de la cuprite de synthèse. Nous avons essayé d'obtenir ainsi les principales formes rencontrées dans la nature : cube, octaèdre, dodécaèdre rhomboïdal, en tenant compte du rôle des impuretés sur le facies des cristaux.

Nous avons tout d'abord constaté qu'en milieu pur, c'est-à-dire ne contenant comme cations que Cu^{++} ou Cu^+ , la cuprite apparaît sous forme de cubes ou d'octaèdres. Ce milieu est constitué par un sel organique de cuivre bivalent facilement pyrolysable (acétate-formiate). En faisant varier les conditions expérimentales, c'est-à-dire en agissant sur la température, la concentration ou le temps, seules ces deux formes citées plus haut existent. Pour expliquer leur formation, nous avons étudié, parmi les différentes réactions se produisant lors de la pyrolyse, celle qui est la plus lente, donc celle qui détermine le facies. Nous avons pu établir que celui-ci dépend de la vitesse de formation des réducteurs organiques qui apparaissent lors de la décomposition du sel de cuivre choisi (acétate). La vitesse de formation de la cuprite est donc liée à la quantité de réducteur présente. L'octaèdre et le cube sont dus uniquement aux vitesses différentes de formation des cristaux selon la proportion de réducteur. En aucun cas, nous n'avons pu obtenir de dodécaèdres rhomboïdaux dans un milieu ne contenant aucune impureté minérale.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes attachés à l'influence d'impuretés minérales sur l'apparition de formes nouvelles juxtaposées à celles obtenues en milieu pur. En ajoutant à l'acétate de cuivre des sels d'alcalins (Li , Na , K , NH_4), d'alcalino-terreux (Mg , Ca , Ba) et de métaux lourds (Fe , Pb) principalement des chlorures, nous avons pu mettre en évidence

la présence de faces (110). Afin de déterminer l'efficacité de ces divers cations, c'est-à-dire l'étendue des faces (110) qu'ils font apparaître et leur nombre par rapport au total, nous en avons fait une étude comparative pour un même anion Cl^- . Après quelques essais, nous avons pu établir la classification suivante par efficacité décroissante Mg , Ca , Fe , Li , Na , Pb , Ba , K , NH_4 . Nous nous sommes attachés à faire, intervenir le rayon de l'ion par l'intermédiaire du volume ionique de l'unité de charge. La classification obtenue ainsi, est, mise à part une inversion, identique à la précédente déterminée expérimentalement.

Pour terminer, nous avons vu que (110) obtenu par synthèse n'apparaît qu'en présence d'impuretés. Il semble normal qu'il en soit ainsi dans la nature. Ce travail pourrait donc servir de point de départ à une étude systématique des impuretés rencontrées dans les gisements de cuprite, et leur influence sur le facies des cristaux observés. Nous savons, par exemple, qu'à Chessy (Lacroix, 1901) l'on trouve des dodécaèdres de cuprite parfaits dont les dimensions atteignent jusqu'à 3 cm. D'autre part, les cristaux se sont formés dans des argiles ferreuses, en présence de sels de fer. Il y a donc lieu d'établir une corrélation entre ces deux faits.

En effet, des analyses spectrographiques d'échantillons de cuprite de Chessy ont montré que la teneur en fer était plus importante dans les cristaux se présentant sous forme de dodécaèdres que dans ceux présentant la forme d'octaèdres. D'autre part, ces mêmes analyses ont permis d'identifier des traces de plusieurs impuretés, en particulier Mg , Ca , Pb et Zn . Na se situe plutôt dans les couches avoisinant la surface des cristaux.

Des expériences ultérieures permettront sans doute de déterminer pourquoi le dodécaèdre obtenu par voie de synthèse est toujours associé au cube ou à l'octaèdre, tandis que, dans la

nature, on le trouve parfois en cristaux isolés. A notre avis, nous pourrions espérer obtenir expérimentalement des dodécaèdres isolés si la possibilité est trouvée de tempérer la réaction de réduction au profit de l'influence des impuretés. Ceci semble réalisable à condition que

l'on parte de CuO au lieu d'acétate de cuivre. Dans le deuxième cas, en effet, nous ne pouvons agir sur la force et la quantité des réducteurs formés. Par contre, cette action est facile dans le cas de CuO, car l'introduction du réducteur est contrôlable.

BIBLIOGRAPHIE

- ANGEL-HARCOURT (1902). — *J. chem. Soc., G. B.*, 81, 1385.
 CASENEUVE (1879). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 89, 525.
 DANA (1944). — *System of Mineralogy*, I, 491.
 DOELTER, C. (1926). — *Handbuch der Mineralchemie*, III, 82-94.
 DONNAY-HARKER (1937). — *Amer. Mineral.*, 22, 446.
 HARTMANN-PERDOK (1955). — *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Paleontol., Monatsh., Dtsch.*, 5, 97-105.
 HINTZE (1933). — *Handbuch der Mineralchemie*, I, 1901.
 KERN, R. (1953). — *Thèse*, Strasbourg.
 KLEBER, W., SCHOEDER, R. (1935). — *Jahrb. Min. Beil. Bd.*, 69 A, 364.
 LACROIX, A. (1901). — *Minéralogie de la France*, 3, 305.
 ROYER, L. (1934). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 198, 185.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
 (1958). LXXXI, 331-3.

A propos des diagrammes radiocristallographiques dits « de Lambot »

PAR J. BARRAUD,
 Faculté des Sciences de Paris et C. N. R. S.

Sommaire. — L'auteur rappelle qu'il a mis au point la *méthode de diffraction par focalisation sur la préparation* et publié ses résultats plusieurs années avant H. Lambot.

Un très intéressant travail de J. Despujols, paru récemment dans cette revue (1957), utilise largement deux types particuliers de diagrammes de diffraction obtenus au moyen de méthodes basées sur l'emploi de faisceaux de rayons X focalisés.

Nous ne dirons rien ici des diagrammes de Laue focalisés dont le principe remonte à L. Bragg (1912) et dont la théorie, les techniques et les différentes applications ont été développées par nous-même (J. Barraud, 1943, 1951, 1952) et par A. Guinier et J. Tennevin (1948, 1949). Mais la seconde méthode appelle une courte mise au point.

Les diagrammes dits « de Lambot » sont obtenus

au moyen d'un *faisceau monochromatique focalisé, non plus sur la surface sensible comme dans les techniques habituelles, mais sur la préparation*. Nous avons décrit complètement, en 1949, cette méthode que nous avons utilisée antérieurement (voir J. Barraud, 1942) pour l'étude des déformations des réseaux cristallins (1). La comparaison de la figure publiée

(1) Nous avons employé un *monochromateur-logarithmique* (M. de Broglie et F. A. Lindemann, 1914, J. Barraud, 1942, P. M. de Wolff, 1948) qui présente l'avantage d'une focalisation rigoureuse alliée à une grande ouverture (7°), mais tout autre monochromateur-focalisateur peut évidemment être utilisé.

dans notre note de 1949 avec celle de H. Lambot, L. Vassamillet et J. Dejacé (1953) suffit à montrer l'identité de principe des deux procédés (fig. 1 et 2).

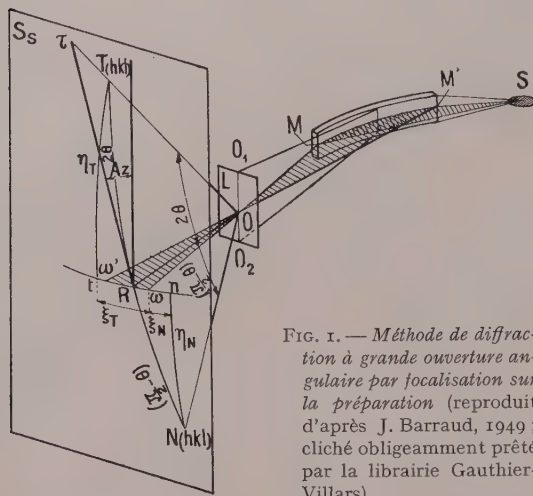


FIG. 1. — Méthode de diffraction à grande ouverture angulaire par focalisation sur la préparation (reproduit d'après J. Barraud, 1949 ; cliché obligeamment prêté par la librairie Gauthier-Villars).

S : source,
MM' : monochromateur-focalisateur à grande ouverture,
L : préparation,
Ss : surface sensible.

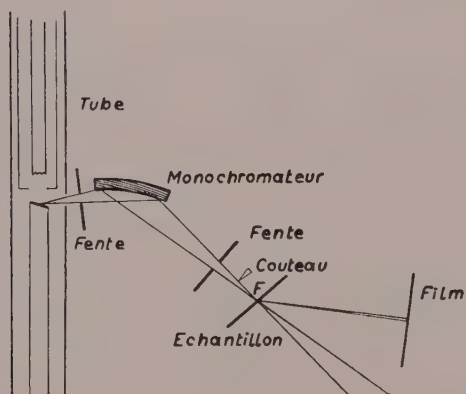


FIG. 2. — Schéma du dispositif expérimental de H. Lambot, L. Vassamillet et J. Dejacé (1953).

La figure 3 présente un diagramme typique obtenu en 1942 au moyen de notre dispositif, au cours de recherches effectuées au laboratoire de Minéralogie de la Sorbonne sous la direction de MM. Mauguin et Wyart. On en trouvera l'interprétation et la discussion dans notre note de 1949.

H. Lambot, L. Vassamillet et J. Dejacé donnent bien la référence de notre article, mais l'accompagne d'un commentaire insuffisant et,

d'ailleurs, inexact : « ... J. Barraud nous a également signalé ses observations antérieures sur le mica. » Or, notre contribution ne se limite pas seulement à des « observations » mais comporte l'étude et la réalisation pratique complète d'une méthode originale.



FIG. 3. — Diagramme de diffraction d'une lame de mica obtenu au moyen du montage de la figure 1.

La grande ouverture angulaire du monochromateur-focalisateur logarithmique (7°) permet d'obtenir un tel diagramme en une seule pose, sans aucun mouvement de la préparation ni du film. Il s'agissait d'une lame de mica de qualité médiocre. Remarquer que les déformations imprimées aux raies de diffraction par les imperfections du cristal, faiblement apparentes sur les taches équatoriales, sont considérablement amplifiées pour les taches les plus éloignées de l'équateur. De cette particularité résulte la grande sensibilité de la méthode.

Notre seul but est uniquement de préciser ce petit point de « l'histoire » des techniques radio-cristallographiques !

Note de M. Lambot.

Depuis toujours, il est évidemment de tradition que l'initiative de baptiser d'un nom propre une technique nouvelle ne soit pas prise par ceux qui s'en croient les inventeurs.

En acceptant de participer à la controverse suscitée par notre collègue, nous donnerions donc nécessairement l'impression de défendre l'appellation actuellement utilisée par les chercheurs français et étrangers.

Nous formulons donc le vœu que les personnes intéressées par cette méthode prennent la peine de relire les travaux de M. Barraud ainsi que ceux de nos collaborateurs et de nous-même. Il leur sera alors possible, si elles le désirent, de décider de la qualification qui leur paraîtra la plus équitable.

Note de M. Barraud.

Je n'attache que peu d'importance à l'usage d'attribuer un nom propre à une découverte ou à une méthode scientifiques : c'est commode, sans plus. Mais si une telle attribution est faite, j'estime, par contre, qu'elle doit l'être en pleine

connaissance des antériorités ⁽¹⁾ : je m'associe donc entièrement au vœu exprimé par M. LAMBOT.

(1) Ma note de 1949 contient la description et la théorie de la méthode ; celle de 1942 ne fait que mentionner, sans aucune précision technique, les résultats obtenus dès cette époque. Les premières publications de H. Lambot sur la question sont, à ma connaissance, de 1952 (1952 a et 1952 b).

BIBLIOGRAPHIE

- BARRAUD, J. (1942). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 214, 795.
 BARRAUD, J. (1943). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 217, 683.
 BARRAUD, J. (1949). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 229, 378.
 BARRAUD, J. (1951). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 74, 223. (Thèse de Doctorat ès Sciences Phys., Paris, 1949).
 BARRAUD, J. et M^{lle} PIERRÉE, C. (1952). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 235, 72.
 BRAGG, W. L. (1912). — *Proc. Cambridge Philos. Soc.* (nov. 1912) reproduit dans :
 BRAGG, W. L. (1943). — *The History of X-Ray Analysis*, Publication du British Council, Longmans Green, Londres, p. 7.
 BROGLIE, M. DE et LINDEMANN, F. A. (1914). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 158, 944.
 DESPUJOLS, J. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, 453 et 483.
 GUINIER, A. (1956). — *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*. Paris, Dunod, éditeur.
 GUINIER, A. et TENNEVIN, J. (1948). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 226, 1530.
 GUINIER, A. et TENNEVIN, J. (1949). — *Acta Crystallogr.*, 2, 133.
 LAMBOT, H. et VASSAMILLET, L. (1952, a). — *Rev. Métallurg., Fr.*, 408.
 LAMBOT, H. et VASSAMILLET, L. (1952, b). — *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 235, 1136.
 LAMBOT, H., VASSAMILLET, L. et DEJACE, J. (1953). — Désorientations réticulaires. *Acta Metallurgica*, 1, 711.
 WOLFF, P. M. de (1948). — *Appl. Sci. Res.*, B., 1, 119.

Revue des espèces minérales nouvelles

PAR C. GUILLEMIN et F. PERMINGEAT,
B. R. G. G. M., Paris.

ABRÉVIATIONS UTILISÉES

<i>Chim.</i> — Propriétés chimiques.	<i>Disc.</i> — Discussion.	<i>Obs.</i> — Observations.
<i>Crist.</i> — Propriétés cristallographiques.	<i>Gis.</i> — Gisements.	<i>Opt.</i> — Propriétés optiques.
	<i>Étym.</i> — Étymologie.	<i>Phys.</i> — Propriétés physiques.

ARSHINOVITE

E. G. RAZOUMNAIA, G. A. SMELIANSKAIA, K. G. KOROLEV, G. V. POKOULNIS : Sur l'arshinovite, nouvelle variété métacolloïdale de zircon. — « *Méthodes de recherches de minerais* », Gosgeoltekhizdat, 1957, 45.

Variété métacolloïdale de zircon observée dans les phosphorites, les tufs phosphatés. Forme de fins filonnets, gris clair à verdâtre. Diagramme de poudre du zircon mais avec des raies plus diffuses. Dédié au professeur V. V. ARCHINOV.

Disc. — Nom inutile pour une variété.

D'ANSITE

H. AUTENRIETH et G. BRAUNE : Ein neues Salzmineral, seine Eigenschaften, sein Auftreten und seine Existenzbedingungen im System der Salze ozeanischer Salzablagerungen. — *Naturw.*, 1958, 15, 362-63.

H. STRUNZ : Kristallographie von D'Ansit, ein auf marin-sedimentären Lagerstätten zu erwartendes Salz. — *Neues Jb. Mineral., Mh.*, 1958, 152.



Crist. — Cubique. Groupe spatial : T_d^2 . $a = 15,90 \text{ \AA}$. $Z = 4$. En cristaux tétraédriques montrant les formes du tritétrahèdre.

Premières raies du diagramme de Debye-Scherrer :

6,5107	5	3,3885	9	2,5851	7
4,2502	7	3,2090	1	2,5149	5
3,9689	7	3,1210	7	2,4551	3
3,7697	1	2,8938	2	2,3382	1
3,5477	2	2,8053	10	2,2924	1

Phys. — Cristaux incolores atteignant 0,3 mm. $D = 2,5-3$. $d = 2,655$. Indice de réfraction pour lumière du sodium : 1,489.

Étym. — En l'honneur du professeur Jean D'ANS.

Obs. — Toutes ces données ont été obtenues avec des cristaux synthétiques, H. A. et G. B., ayant défini les conditions d'apparition de ce composé qui coexiste avec l'astrakanite et la vanthoffite, ont considéré qu'il était identique à un minéral observé par GÖRGEY à Hall (Tyrol) avec astrakanite et vanthoffite : minéral jaunâtre, isotrope, montrant par analyse qualitative la présence de SO_3 , MgO , Na_2O et Cl et l'absence d'eau. Densité : 2,591 à 2,589 et indice de réfraction = 1,503.

Disc. — Bien qu'il soit probable que le minéral cité par GÖRGEY soit identique au produit artificiel décrit, il est cependant regrettable qu'il n'existe pas un spécimen du minéral.

DJOULOUKOULITE

N. M. CHICHLINE : Djouloukoulite, nouveau minéral cobaltifère. — *C.R. Acad. Sci. U.R.S.S.*, 1958, 121, 724.

(Co, Ni) AsS.

Phys. — Cristaux octaédriques, grains de 0,008 à 0,3 mm. Gris avec éclat métallique. Gris blanc en section polie, les cristaux montrent une nette zonalité. Dureté 6. $a_0 = 5,575 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Chim. — Minéral cobaltifère dont la teneur en nickel (13,8 %) est plus forte que celle de la cobaltite nickelifère (7,7 %).

Gis. — Près de l'étang de Djoulou-Koulou, SW de la région autonome de Touva.

Étym. — D'après le gîte.

Disc. — Nom inutile pour une cobaltite nickelifère, de plus la zonalité du minéral laisse supposer qu'il existe plusieurs phases dont la composition n'a pas été étudiée.

KIMZEYITE

G. MILTON et L. V. BLADE : Preliminary note on kimzeyite, a new zirconium garnet. — *Science*, 1958, 127, n° 3310, 1343.

Phys. — Cristaux brun foncé atteignant 5 mm. Le minéral appartient au groupe des grenats avec $a = 12,46 \text{ \AA}$.

Isotrope, brunâtre en lame mince avec n proche de 1,95.

Chim. — Analyse spectrographique par H. BASTRON effectuée sur 35 mg :

SiO ₂	21,4
Al ₂ O ₃	11,4
CaO.....	16,8
Fe ₂ O ₃	16,45
TiO ₂	5,8
ZrO ₂	20,25
Nb ₂ O ₅	0,72
MgO.....	0,5
MnO.....	0,13
SnO ₂	0,09
Sc ₂ O ₃	0,09
Cu, Ba, Sr	tr.
	94

H₂O, P₂O₅, F, S, CO₂ non dosés.

Gis. — Dans la carbonatite de la Kimzey Calcite Quarry à Magnet Cove, Arkansas avec : monticellite, magnétite, perovskite, apatite et de très petits cristaux d'anhydrite.

Étym. — Dédié à la famille Kimzey qui recueillit de très nombreux minéraux à Magnet Cove.

KREMENTSCHUGITE

M. N. DOBROKHOTOV : Sur une nouvelle variété de chlorite des quartzites ferrifères du gisement de Galechtine (région de Kremenchoug). — *Recueil minéralogique de la Soc. Géol. de Lvov*, 1957, 11, 295.

D'après E. BOHNSTEDT-KUPLETSKAÏA. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, 488.)

Phys. — Fines écailles. Vert foncé, $d = 3,27$. Fortement pléochroïque. n_p (brun-rouge vif) = 1,697, n_g (vert foncé intense) = 1,703. Paramètres $b = 9,41$, $c \sin \beta = 14,2 \text{ kX}$.

Chim. — Se détruit facilement par HCl dilué avec formation de gel de silice.

SiO ₂	27,47
TiO ₂	0,34
Al ₂ O ₃	6,19
Fe ₂ O ₃	16,44
FeO.....	30,43
MnO.....	0,28
MgO.....	6,32
CaO.....	1,76
K ₂ O+Na ₂ O.....	1,15
H ₂ O+.....	9,62
	100,00

Analyses thermiques et résultats des études aux rayons X montrent qu'il s'agit d'une chlorite ferrifère (thuringite, cronstedtite, chamosite, etc...), elle se distingue par des indices de réfraction plus élevés.

Gis. — Se rencontre en étroite association avec quartz, magnétite, sidérite, etc..., dans des quartzites ferrifères de la région de Kremenchoug.

Étym. — D'après le gisement.

Disc. — Sans doute une variété.

MAGNÉSIO-ARFVEDSONITE

Y. K. ANDREIEV : Une nouvelle variété d'amphibole alcaline, la magnésio-arfvedsonite. — *C. R. Inst. Geol. Min. Petrog. Miner. et Géochimie, Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1957, 10, 12-20. (D'après E. BOHNSTEDT-KUPLETSKAÏA. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, 486.)

Phys. — Agrégats filiformes et lamellaires, bleu à bleu clair, à reflets verdâtres, éclat nacré. $d = 3,045$.

Opt. — Allongement de signe variable, forte dispersion des axes. $n_p = 1,633$ (jaune clair), $n_m = 1,640$ (vert clair à reflets bleus), $n_g = 1,642$.

Chim. — Composition recalculée en éliminant les impuretés (d'après analyse de M. N. VEPRINTSEVA).

SiO ₂	55,52
TiO ₂	0,01
Al ₂ O ₃	0,25
Fe ₂ O ₃	10,35
FeO.....	2,20
MnO.....	Tr.
MgO.....	17,60
CaO.....	1,28
Na ₂ O.....	7,85
K ₂ O.....	1,78
H ₂ O.....	3,16
	100,00

Par chauffage devient gris cendré en perdant son eau entre 850 et 900°. Le minéral fond en une masse bulleuse jaune clair à 1100°.

Gis. — S'observe en fins filonnets dans des roches à serpentine, transformées en talcochlorito-schistes.

NATROAUTUNITE

A. A. TCHERNIKOV, O. V. KROUTIETSKAIA et N. I. ORGANOVA. — *Atomn. Energ.*, 1957, 3, 135-40.



Crist. — Quadratique. P 4/mm. $a = 6,97$, $c = 8,69$ Å. $Z = 1$. Les premières raies du diagramme de Debye-Scherrer sont :

8,57	5	3,49	5	2,46	3	2,05	5
5,40	4	3,23	7	2,36	4	1,984	5
4,32	5	2,95	5	2,20	3	1,889	2
4,03	2	2,675	8	2,16	3	1,845	3
3,67	10	2,54	4	2,12	6	1,816	4

Phys. — Cristaux tabulaires à section carrée avec clivage parfait (001) et inégal (100). Ces plaquettes forment des agrégats écaillieux avec parfois structure radiale.

Fragile. $D = 2$ à 2,5. Éclat nacré sur clivage. $d = 3,584$. Luminescent en jaune-vert vif aux U. V.

Opt. — Uniaxe négatif, $n_o = 1,578$ (jaune clair), $n_e = 1,559$ (jaune pâle).

Chim. — Analyse par I. LITIENKOVA et O. V. KROUTIETSKAIA :

UO ₃	62,53
P ₂ O ₅	14,69
Na ₂ O.....	6,88
CaO.....	0,14
H ₂ O.....	14,84
	99,08

Gis. — « Dans des massifs granodioritiques. »

Disc. — Les résultats des études aux rayons X montrent une *métanatroautunite*, mais densité et optique ne correspondent pas à cette forme *méta*, les auteurs signalent d'ailleurs qu'une déshydratation a pu avoir lieu lors du broyage pour le diagramme de Debye-Scherrer.

« ORDITE »

Y. M. ABRAMOVITCH : Pseudomorphisme dans les processus de minéralisation sédimentaire. — *C. R. Université Lvov*, 1956, fasc. 3-4, 80.

(D'après E. BOHNSTEDT-KUPLETSKAIA. — *Zapiski Vses Mineral. Ob.*, 1958, 87, 481.)

Nom proposé pour une pseudomorphose de gypse rencontrée près de la ville d'Orda dans la région de Perm.

Disc. — Totalement inutile.

« PLUMBOLIMONITE »

G. N. VERTUSHKOV et Y. A. SOKOLOV : Plumbolimonite et pyromorphite de Verkhni Ufalei (Oural). — *Zapiski Vses Mineral. Ob.*, 1958, 87, 96.

Nom inutile donné à un mélange de goethite, lépidocrocite, anglésite, cérusite, plumbojarosite, etc...

STOTTITE

H. STRUNZ, G. SÖHNKE et B. H. GEIER : Stottit, ein neues Germanium-Mineral und seine Paragenese in Tsumeb. — *Neues Jahrb. f. Mineral., Monatsh.*, 1958, 4, 85.



Crist. — Quadratique. $c/a = 0,989$. Forme prédominante : bipyramide quadratique avec des stries nettes parallèles à [110]. Sur cette bipyramide sont développés, en étroites tronçatures, le prisme quadratique m (110) et la bipyramide d (101). Les faces (201) caractérisent le système quadratique. On note de plus les formes (100), (001). Ont été observées les combinaisons :

(110), (100), (001), (110), (011) et (111), (100), (001), (110), (011), (021), qui ont un habitus octaédrique.

Groupe spatial : ~

$C_{4h}^1\text{-P}_{42}/m$ ou $C_{4h}^2\text{-P}_{42}/m$. $a = 7,55$, $c = 7,47$ Å.

Phys. — Se présente en cristaux atteignant 1 cm, très rares. Couleur brune, éclat de sphalérite. Poussière blanc verdâtre. Clivages nets : (110) et (010). $d = 3,596$. Dureté : 4,5.

Les premières raies du diagramme de Debye-Scherrer sont (d en Å) :

4,339	mf	2,080	ff
3,767	FF	2,011	ff
2,655	F	1,886	m
2,505	ff	1,865	mf
2,386	mf	1,687	mF
2,354	f	1,672	m
2,271	mf	1,538	m
2,171	m		

Opt. — Anormalement biaxe, négatif avec 2 V petit, faible dispersion $r > v$. $n_p = 1,728$, $n_m = 1,737$, $n_g = 1,738$.

Chim. — Analyse quantitative effectuée au laboratoire Fresenius de Wiesbaden sur une prise de 600 mg :

GeO ₂	41,75
FeO.....	34,81
MgO.....	0,46
MnO.....	0,88
CaO.....	0,34
H ₂ O.....	21,84
	100,08

On a une formule : (Fe⁺⁺, Mg, Mn, Ca)_{4,89} H_{7,06}Ge_{3,79} O₁₆ 8 H₂O. ou bien FeH₂GeO₄·2H₂O avec Z = 4 une partie de l'hydrogène étant remplacée par du fer.

C'est le premier germanate connu.

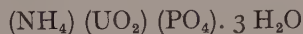
Gis. — La stottite se trouve au niveau 30 de la mine de Tsumeb, Sud-Ouest Africain, à environ 1000 m de profondeur, dans une seconde zone d'oxydation; elle doit résulter de l'action d'eau de surface sur de la rénierite et de la germanite.

Étym. — D'après C. E. STOTT, Directeur général de la mine de Tsumeb.

URAMPHITE

Z. A. NEKRASSOVA : Phosphate hydraté d'uranyle et d'ammonium (uramphite) NH₄(UO₂)(PO₄)·3 H₂O. — « *Recueil des questions sur la géologie de l'uranium* », Atomizdat, 1957, 67.

(D'après E. BOHNSTEDT-KUPLETSKAÏA. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, 483.)



Phys. — Lamelles à contour carré (0,2 mm) formant de petites rosettes, des plaquettes, des croûtes minces à compactes. Vert bouteille à vert pâle. Éclat vitreux. Deux bons clivages $d = 3,7$. Moyennement luminescent aux U. V.

Les principales raies du diagramme de Debye-Scherrer sont : 3,78 (10), 2,22 (9), 2,75, 2,12 et 1,694 (8), 3,24, 1,399 et 1,267 (7) Å.

Opt. — Biaxe négatif. $n_p = 1,564$ (incolore), $n_m = n_g = 1,585$ (vert clair). 2 V = 0 à 3°.

Chim. — Analyse de R. P. KHODJAEVA :

NH ₄	4,60
UO ₂	68,70
P ₂ O ₅	15,63
H ₂ O.....	11,00
	99,93

La courbe d'A.T.D. montre un crochet endothermique à 105-140° (perte d'eau) et près de 500° et un crochet exothermique à 600° environ.

Gis. — Dans la zone d'oxydation de gîtes d'uranium et de charbon.

URAN-APATITE

I. G. TCHENSOV : Sous quelle forme se trouve l'uranium dans les phosphates ? — *Atomn. Energiya*, 1956, 5, 113.

(D'après E. BOHNSTEDT-KUPLETSKAÏA. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, 482.)

Variété d'apatite uranifère provenant de schistes charbonneux et de phosphorites uranifères. Contient de 1,56 à 3,73 % de UO₂ remplaçant Ca. Le diagramme de Debye-Scherrer est identique à celui de l'apatite.

Disc. — Devrait s'appeler apatite uranifère.

ZINALSITE

F. V. TCHOUKHROV : Des argiles zincifères du gisement d'Akdjal, Kazakhstan. — « *Recueil : l'écorce d'altération météorique* ». — *Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1956, fasc. 2, 107.

(D'après E. BOHNSTEDT-KUPLETSKAÏA. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, 487.)

Agrégats cryptocristallins rappelant ceux d'halloysite compacte. Couleur blanc-rose, à brun-rouge. D = 2,5-3. $d = 3,007$. Biaxe négatif. $n = 1,56$ à 1,58.

Soluble dans HCl à 10 % et dans la soude à 30 %. La zinalsite provenant du gîte d'Almalyk en Kirghizie contient 36 % de ZnO.

Se rencontre dans la zone d'oxydation des gisements d'Akdjal et Atchisaï, Kazakhstan et à Almalyk en Kirghizie; trouvée aussi dans une argile zincifère de Sterling Hill (New Jersey). Les études aux rayons X ont montré que la phase cristalline, prépondérante dans les spécimens étudiés, est semblable et caractérisée par la présence de raies intenses 10,46 et 7,30.

Étym. — D'après la composition Zn-Al-Si.

Disc. — Paraît être identique à la moresnétite.

Espèces discréditées

« BAYERITE » = GIBBSITE

K. SASVARI et A. ZALAI : Structure cristalline et décomposition thermique de l'alumine et des hydrates d'alumine considérée du point de vue de la géométrie du réseau. — *Acta Geol. Acad. Sci. Hung.*, 1957, 4, 415.

La « bayerite » de Fenyőfő (Hongrie) étudiée par GEDEON (*Cf.*, *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.*, 1957, 80, 541) est en réalité de la gibbsite.

« HESSENBERGITE » = BERTRANDITE

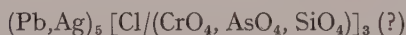
R. L. PARKER et P. Indergrand. — A new swiss occurrence of bertrandite. *Schweiz. miner. petrog. Mitt.*, 1957, 37, 554.

Les cristaux du Saint-Gothard, étudiés dans ce travail, semblent correspondre étroitement à ceux d'« hessenbergite », c'est pourquoi il est proposé de rejeter ce dernier nom.

Nouvelles données — Nouvelles définitions

BELLITE

H. STRUNZ : Bellit, ein Chromat-Apatit. — *Naturw.*, 1958, 6, 127.



La validité de l'espèce, hexagonale, appartenant au groupe de la pyromorphite est rétablie. $a = 10,13$, $c = 7,39 \text{ \AA}$. $n_p = 2,16$, $n_g = 2,22$.

BLOEDITE

I. M. RUMANOVA : La structure cristalline de la bloedite. — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1958, 118, 84.



Monoclinique. $P \ 2_1/ac$. $a = 11,03$, $b = 8,14$, $c = 5,49 \text{ \AA}$. $\beta = 100^\circ 40'$. $Z = 2$.

La structure est décrite.

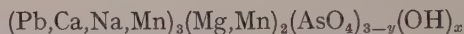
CALLAGHANITE

G. BRUNTON, H. STEINFINK et C. W. BECK : The crystal structure of callaghanite $\text{Cu}_8\text{Mg}_8(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_{24} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.*, 1958, 11, 169.

La structure est décrite. Monoclinique. $C2/c$. $a = 10,06$, $b = 11,80$, $c = 8,24 \text{ \AA}$. $\beta = 107^\circ 18'$. $Z = 4$.

CARYINITE

K. BORSTRÖM : Composition chimique et symétrie de la caryinite. — *Arkiv. Miner. Geol.*, 1957, 2, 333.



Monoclinique. $P2_1/c$. $a = 11,48$, $b = 13,17$, $c = 6,87 \text{ \AA}$. $\beta = 99,0^\circ$. $Z = 4$.

CERITE

P. GAY : An X-ray investigation of some rare earth silicate : cerite, lessingite, beckelite, bri-tholite and stillwellite. — *Miner. Mag., G. B.*, 1957, 31, 455.

J. J. GLASS, H. T. EVANS jr., M. K. CARRON et F. A. HILDEBRAND : Cerite from Mountain Pass, San Bernardino County, California. — *Amer. Mineral.*, 1958, 43, 460.

DOLORESITE — DUTTONITE — HAGGITE

H. F. EVANS Jr. et M. E. MROSE : The crystal structures of three new vanadium oxide minerals. — *Acta Cryst.*, 1958, 11, 56.

FERGUSONITE

A. I. KOURKOV : Fergusonite. — *Zapiski Vses. Miner. Ob.*, 1957, 86, 432.

Étude complète au point de vue cristallographique de la fergusonite qui se révèle iso-structurale de la scheelite. La maille élémentaire pseudoquadratique a pour paramètres : $a = 5,15$, $c = 10,89 \text{ kX}$. Chauffée à 900° , la fergusonite pseudoquadratique devient YNbO_4 monoclinique, identique au produit synthétique obtenu par BARTH.

GREENALITE

R. STEADMAN et R. F. YOEILL : Mineralogy and crystal structure of greenalite. *Nature*, 1958, 181, 45.

$a = 5,54$, $b = 9,59$, $c = 7,19$ Å. $\beta = 90^\circ$. Le minéral ne contient pas d'aluminium ce qui le différencie des chamosites.

HUMBOLDTINE

F. MAZZI et C. GARAVELLI : Structure de l'oxalite $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. — *Period. Mineral.*, 1957, 26, 269.

Monoclinique, mais avec une pseudosymétrie, orthorhombique due à une macle polysynthétique suivant (001) qui coïncide avec le plan n_g de l'indicatrice. Étude cristallographique très complète.

Rem. — Humboldtine (1821) a priorité sur oxalite (1823).

KALSILITE

T. G. SAHAMA : Complex nepheline-kalsilite phenocrysts in Kabumu lava, Nyiragongo area, North Kivu in Belgian Congo. — *J. Geol. U. S. A.*, 1957, 65, 515.

Rapports entre les diverses phases : néphéline avec 35 à 72% kalsilite, d-kalsilite ($a \sim 5,15$ Å), o-kalsilite ($a \sim 8,9$ Å), trikalsilite ($a \sim 15,3$ Å) et tétrakalsilite ($a \sim 20,5$ Å), qui apparaissent dans les phénocristaux aux diverses températures.

« LODOCHNIKITE »

D. GOTMAN : Lodochnikite, nouveau minéral du groupe des titanates d'uranium et de thorium. — *Zapiski Vses. Ob. Mineral.*, 1958, 87, 197.

Description originale de l'« espèce » déjà signalée (Cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1958, 81, 158).

MORINITE

D. J. FISHER et J. J. RUNNER : Morinite from the Black Hills. — *Amer. Mineral.*, 1958, 43, 585.

Monoclinique. $P2_1/m$. $a = 9,456$, $b = 10,690$, $c = 5,445$ Å. $\beta = 105^\circ 25'$. Le spectre de poudre est donné ainsi que de nouvelles analyses. Les auteurs effectuent une comparaison cristallographique avec l'épidote.

MUSCOVITE

FUMITOSHI HIROWATARI : Manganobarbarian muscovite from the manganese deposit of the Muramatsu Mine, Nagasaki Prefecture. — *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. D*, 1957, 5, 191.

Muscovite contenant 4,14 de BaO et 3,49 % de MnO. Couleur rose ; les indices de réfraction sont : $n_p = 1,566$, $n_m = 1,598$, $n_g = 1,602$. $2V = 36^\circ$.

« OBRUCHEVITE »

A. P. KALITA : Composition de l'obruchevite, variété urano-yttrifère de pyrochlore. — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1957, 117, 117.

Description complète de cette variété, avec conditions de gisement. (Cf. *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1958, 81, 158).

RETGERSITE

E. N. ELISEEV et S. I. SMIRNOVA : Retgersite ferrifère et magnésifère. — *Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, 3.

La retgersite en très petits cristaux verts, tabulaires, associés à la limonite se trouve dans le gisement cupro-nickelifère de Pechenga (Kola), avec $\text{FeO} + \text{MgO} \sim 6,4$ %. Le diagramme de Debye-Scherrer est donné ainsi que les résultats des analyses thermopondérales.

SANBORNITE

R. M. DOUGLASS : The crystal structure of sanbornite, BaSi_2O_6 . — *Amer. Mineral.*, 1958, 43, 517.

Orthorhombique Pcmn. $a = 4,63$, $b = 7,69$, $c = 13,53$ Å. $Z = 4$.

SCHUILINGITE

C. GUILLEMIN et R. PIERROT : Nouvelles données sur la schuilingite. — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1957, 80, 549.

SIMPSONITE

A. F. SOSEDKO et A. P. DENISOV : Premier gisement de simpsonite en U. R. S. S. — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1958, 118, 811.

Cristaux de 3 à 5 mm, atteignant parfois 2 cm, fluorescence vive en jaune brillant ou en

bleu. Les caractéristiques physiques, optiques et chimiques sont données. La simpsonite provient d'une pegmatite du mont Leshaya au NW de la péninsule de Kola.

SULFATE — APATITE

Z. V. VASILEVA, M. A. LITSAREV et N. I. ORGANOVA : Une sulfate-apatite naturelle. — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, 1958, 118, 577.

En cristaux de 1 mm environ dans les gîtes de phlogopite des monts Aldan. Les individus ont une structure zonée, isotrope au centre et anisotrope à l'extérieur. L'analyse globale montre 2,58 % de SO_3 . La molécule $\text{Na}_6\text{Ca}_4\text{S}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ représente environ 5 % de la masse, 95 % étant de l'apatite normale.

TOROUTITE

(*Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, page de garde).

ou **THORUTITE**

(*Zapiski Vses. Mineral. Ob.*, 1958, 87, 76).

= « SMIRNOVITE »

Description originale de ce titanate de thorium (*Cf. Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 1958, 81, 159.)

Rem. — Il serait nécessaire d'avoir une seule transcription en caractères latins, transcription effectuée par la Commission des Nouvelles Espèces de la Société Russe de Minéralogie.

Les publications soviétiques ont été résumées sur traduction de W. Sakowitsch.

COURTES NOTES

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 341-2.

Sur les taches dites « coups de soleil » des basaltes

PAR G. SABATIER,
Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie.

ET R. BROUSSE,
Laboratoire de Pétrographie, Sorbonne.

L'un des modes d'altération les plus spectaculaires et les plus fréquents des basaltes est celui que l'on connaît sous le nom de « coups de soleil » (Sonnenbrenner). La surface du basalte, ainsi altéré, est parsemée de taches claires, de plusieurs millimètres de diamètre, se détachant sur le fond sombre de la roche ; ces taches, qui font saillie, sont disposées au hasard, sans aucun ordre.

L'opinion a été parfois émise que les zones claires correspondent simplement à un appauvrissement local du basalte en éléments ferromagnésiens colorés comme l'olivine et l'augite, ou en minéraux opaques comme la magnétite, l'ilménite, etc. Un examen en lame mince ne confirme pas cette hypothèse ; en fait on ne voit aucune différence entre les zones claires et sombres.

En observant à la loupe binoculaire un échantillon de basalte recueilli dans le vallon de Vals, près Le Puy (Haute-Loire), où se trouvent de bons exemples de ce type d'altération, nous avons remarqué que les taches claires étaient toutes coiffées d'une concrétion très dure, mamelonnée, et divisée par de fines craquelures (Fig. 1).

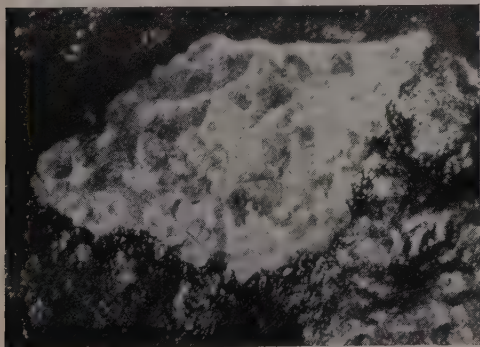


FIG. 1. — Concrétion siliceuse à la surface du basalte.
Gr. 10.

La matière formant ces concrétions est transparente et isotrope ; elle se dissout facilement dans l'acide fluorhydrique et la solution évaporée ne laisse aucun résidu ; sur un diffractogramme de rayons X ($K\alpha Cu$) on n'observe qu'un halo, d'ailleurs bien marqué, pour $\theta = 11^\circ$. L'ensemble de ces données permet de conclure qu'il s'agit d'opale. Une indication supplémentaire est fournie par l'indice $n_D = 1.452$ très voisin de celui de la silice fondue 1.458. De l'opale, tenant 9 % d'eau, par exemple, aurait un indice inférieur, 1.446. On reconnaît donc, par ce moyen, que les concrétions sont faites de silice amorphe, presque anhydre.

Nous avons retrouvé ces concrétions dans tous les échantillons de basaltes, en notre possession, présentant des « coups de soleil ». Les concrétions coïncident toujours avec les taches claires, et l'on n'observe jamais de tache claire sans capuchon de silice.

Ces observations permettent de comprendre l'aspect des basaltes altérés en « coups de soleil ». Bien que la matière des concrétions soit transparente, les réflexions multiples qui se produisent sur les fines craquelures qui les divisent, suffisent à donner à l'ensemble une teinte blanchâtre, qui fait tache sur le fond sombre de la roche ; le basalte lui-même n'est pas taché, ce sont les concrétions qui poussent à sa surface qui lui donnent cet aspect. De plus les taches sont en relief en raison, d'une part de la présence même de la concrétion, d'autre part du rôle protecteur que joue la carapace très dure de silice vis-à-vis des agents de désagrégation.

La présence de concrétions siliceuses est, à première vue, surprenante dans des roches comme les basaltes qui non seulement ne contiennent pas de silice libre, mais sont essentiellement formées de minéraux sous-saturés (péridots, pyroxènes, plagioclases basiques). On doit toutefois remarquer que ces minéraux sont particulièrement instables, et se décomposent facilement sous l'action des agents atmosphériques en libérant leurs divers

composants, et notamment la silice. On sait aussi que les basaltes tachetés se distinguent par une cassure particulièrement irrégulière, qui révèle le défaut de cohésion des minéraux constituant la roche. Cette circonstance doit faciliter la circulation de la silice depuis le sein de la masse basaltique jusqu'à sa surface. Il reste à comprendre pourquoi la silice s'isole en concrétions lorsqu'elle atteint la périphérie de la roche.

La solubilité de la silice a fait l'objet de nombreux travaux, et récemment G. Okamoto, T. Okura et K. Goto (1957) ont montré l'influence de nombreux facteurs tels que la température, le pH

et la teneur en aluminium des solutions. Il est certain qu'au voisinage de la surface de la roche quelques-unes de ces variables doivent subir une discontinuité, à la faveur de laquelle on peut imaginer qu'il se produise une diminution de la solubilité de la silice et sa précipitation.

En résumé : les taches, dites « coups de soleil » du basalte résultent de la formation, par place, à la surface de la roche, de concrétions siliceuses. Cette silice est probablement libérée par les constituants du basalte dans un premier temps d'altération.

BIBLIOGRAPHIE

OKAMOTO, G., OKURA, T. et GOTO, K. (1957). — *Geochem.-Cosmochem. Acta*, 12, 123.

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 342-3.

Compléments à notre publication

« Particularités du gisement de manganèse du Haut-Poirot (Vosges) »

PAR R. WEIL ET A. SIAT,

Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences, Strasbourg.

Dans le cadre limité des notes présentées à l'Académie des Sciences (Weil, R. et Siat, A. 1958) nous avons décrit très succinctement la minéralisation de ce gisement. Nous donnons ici quelques précisions complémentaires.

J. P. Rothé (1957), directeur de l'Institut de Physique du Globe de l'Université de Strasbourg, avait fait entreprendre une première étude de la radioactivité des roches du sud des Vosges par M. Pochet. Celui-ci a signalé dans son travail de diplôme d'ingénieur géophysicien I. G. S. « Étude de la radioactivité du massif granitique de Gérardmer, 1953 », la radioactivité du minerai de manganèse dans les déblais des anciens travaux du Haut-Poirot.

MM. L. Meister et M. Bonhomme ont poursuivi ce travail, tout en le complétant par des mesures de conductibilité électrique du point de vue de la prospection minière. C'est par eux que nous avons été amenés à étudier la minéralisation de ce petit gîte minier. Un résumé des résultats obtenus a été présenté par Meister dans son travail de diplôme : « Contribution à l'étude d'une mine de manganèse dans la région de Gérardmer », Strasbourg, juillet 1958, p. 58-62.

La présence fréquente du *bismuth* dans les tétraédrites de la vallée de la Fecht (Weil et Stutzmann, 1955), se particularisant même à Aspach sous forme d'*emphreite* CuBiS_2 , nous avait incités à chercher dans le gisement du Haut-Poirot les minéraux du cortège du bismuth. De son côté Faisi (1951) a signalé la présence du *tungstène* dans le gisement de manganèse d'Eisenbach (Forêt-Noire). Nous avons donc recherché ce métal dans notre gisement et l'avons reconnu dans les produits de remaniements de la minéralisation manganésifère primitive. Nous n'avons pas fait jusqu'à présent de dosage quantitatif, mais cette teneur en tungstène est toujours suffisante pour que n'importe quelle prise d'essai, sans concentration préalable, donne les réactions colorimétriques caractéristiques du tungstène.

Faisi n'indique pas quelle peut être l'espèce minérale susceptible de fournir le tungstène du gisement d'Eisenbach. Notre attention a été attirée par la luminescence jaune présentée par certains échantillons éclairés par une source lumineuse intense (lampe Nacet) à ruban de tungstène pour microscopie). Ce premier examen nous a montré que cette luminescence provenait d'une zone d'altération

jaune citron entourant des cristaux incolores de 1 à 2 mm de long de *schéelite*. Un premier radiogramme Debye-Scherrer (20 mai 1958) a fourni la quarantaine de raies caractéristiques de la *schéelite* pure. Les autres radiogrammes provenant de la zone jaune ont donné des raies supplémentaires que nous n'avons pu attribuer avec certitude ni aux oxydes ni aux hydrates naturels (*tungstite*, *hydrotungstite*, *ferritungstite*) ou artificiels (WO_3), (Strunz, 1957).

Nous avons constaté que la *schéelite* présente en lumière de Wood une fluorescence rouge orangé, mais comme la barytine qui l'accompagne présente cette même teinte, nous l'avions attribuée à cette espèce minérale. Un bon échantillon (placage de fente) provenant du côté Roulier — c'est-à-dire de la partie N du gisement, les premiers provenant de la partie S, côté Lyris — présentant des octaèdres très petits mais bien formés, dépourvu de barytine, a montré que cette fluorescence tout à fait exceptionnelle est bien propre à la *schéelite* de ce gisement.

Dans l'ultraviolet extrême fourni par le « Mineralight 2537 » la *schéelite* présente toutes les gammes de teintes, du jaune clair à l'orangé rouge. De telles teintes sont généralement rapportées par les prospecteurs à la *seyrigite* (*schéelite* plus ou moins molybdénifère) mais Greenwood (1943), a montré que le manganèse se comporte sensiblement comme le molybdène. Cette présence du manganèse dans la *schéelite* n'aurait rien d'extraordinaire dans notre gisement.

La *schéelite* du Haut-Poirot ne montre de fluorescence bleue que lorsqu'elle est irradiée aux rayons X ($\text{K}\alpha\text{Cu}$), mais certaines plages quartzeuses ou calcédonieuses donnent dans l'ultraviolet extrême une teinte bleue à bleu-vert ressemblant à celle présentée par des *schéelites* d'autres gisements. Cette luminescence se trouve également dans les quartz incolores des filons de quartz hématoïde (à très petits cristaux d'oligiste), indépendants de la minéralisation manganésifère.

Comme l'a montré Jurain (1956) les teneurs en uranium ne sont pas très élevées. Aucun composé d'uranium n'est visible dans le minerai de manga-

nèse et seuls les compteurs permettent d'affirmer que la radioactivité est la plus forte dans les produits secondaires, la plus faible dans les filons d'oligiste qui sont sans relation directe avec la minéralisation en manganèse.

M. Bonhomme, pour le travail de diplôme qu'il va présenter (décembre 1958), a examiné par la méthode des trajets deux sections polies que nous lui avons préparées, l'une riche en produits d'altération de la manganite (*polianite*, *pyrolusite*, *hollandite*), l'autre provenant d'une zone riche en *braunite* non altérée. La plaque se rapportant au premier échantillon est riche en trajets caractéristiques de l'uranium, tandis que la seconde est pauvre en trajets. Il nous paraît cependant prématuré de tirer des conclusions de l'examen de ces deux seules plaques.

Le granite du contact même du filon ne nous a pas montré non plus de composés d'uranium fluorescents. C'est seulement lors de l'excursion de la Société Française de Minéralogie, le 6 juin 1958, au cours de la visite de la seule galerie actuellement accessible — galerie II du plan établi par Meister — sous la conduite de celui-ci et grâce au « Mineralight » apporté par M. Demander (que nous sommes heureux de remercier ici pour ce concours) que de petits placages d'*autunite* — méta-*autunite* — ont été découverts sur les parois de cette galerie.

Cette partie du filon est particulièrement riche en barytine. Une première venue est, comme c'est souvent le cas pour le manganèse, liée à la manganite et à la *braunite*, tandis qu'une venue tardive au toit de la galerie ne renferme pas de composés de manganèse. De l'absence de toute trace de baryum dans l'*autunite*, nous concluons que sa formation est sans rapport avec la minéralisation manganésifère.

D'après Meister (coupe, p. 57) la radioactivité qui est de 52 ions/cm³/s sur le filon passe à 16 ions/cm³/s dans le granite mylonitisé. Il attribue l'activité relativement plus forte de ce granite par rapport à celle du granite normal : 9-13 ions/cm³/s (descendant même jusqu'à 6 ions/cm³/s dans les zones de failles) à cette présence d'*autunite*.

BIBLIOGRAPHIE

- FAISI, S. (1955). — *Neues Jahrb. Mineral, Abhdlg., Dtsch.*, 83, 1, 53.
 GREENWOOD, R. (1943). — *Econ. Geol., U. S. A.*, 38, 56.
 JURAIN, G. (1956). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 243, 1044.
 ROTHE, J. P. (1957). — *La radioactivité des Vosges hercyniennes*.
 STRUNZ, H. (1957). — *Mineralogische Tabellen*, Leipzig.
 WEIL, R. et STUTZMANN, V. (1955). — *Bull. Soc. Hist. nat. Colmar*, 46, 3.
 WEIL, R. et SIAT, A. (1958). — *C. R. Acad. Sci., Paris*, 247, 937.

Plan de macle, plan de composition originel et plan de composition dans les macles formées à la croissance

PAR H. CURIEN,

Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Paris

ET R. KERN,

Institut de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Nancy.

Dans un récent article (Curien et Kern, 1957) sur les macles formées à la croissance, nous avons proposé une interprétation causale du fait que l'accroissement des deux individus cristallins d'une macle pouvait se faire, selon les cas, soit suivant un *plan* de contact, soit par *interpénétration*. Nous avons alors redéfini, à la suite de Schaaake (1938) et Hartman (1956), la notion de *plan de composition originel*. Ce plan de composition originel ⁽¹⁾ est le plan sur lequel, au cours de la croissance de l'individu I, se dépose un germe en position aberrante. Ce germe donnera naissance, par développement, à l'individu II. Il est évident que le plan de composition originel ainsi défini peut être différent du *plan de macle* par rapport auquel l'orientation de l'individu II est symétrique de celle de I. Hartman (1956) avait déjà fait remarquer que, au cours de la croissance de la macle, c'est-à-dire de la croissance ultérieure à la mise en place du germe de l'individu II, deux cas pouvaient se présenter suivant le facies des cristaux. Ces deux cas con-

duisent aux macles par *contact* (suivant un plan) ou par *pénétration*. Le *plan de composition originel* ne peut se conserver au cours de la croissance, et donc se manifester sous forme de plan d'accroissement, ou *plan de composition* (*composition plane* est la dénomination employée par les minéralogistes de langue anglaise) dans la macle que sous une condition : le *plan de composition originel* doit être confondu avec le *plan de macle*. Si le plan de composition originel n'est pas confondu avec le plan de macle, l'aspect définitif de la macle sera en général par pénétration (ou bien, dans des cas particuliers que nous avons précisés, présentera une section rhombique).

L'essentiel de notre étude (Curien et Kern, 1957) consistait à donner les règles permettant de dénombrer les plans de composition originels possibles, le plan de macle étant donné. L'étude de Gindt et Kern (1958) sur le nitrure d'aluminium, publiée dans ce même bulletin, fournit un très bon exemple à l'appui de notre travail.

Il nous a semblé utile d'insérer ici cette note rappelant les définitions du *plan de macle*, du *plan de composition originel* et du *plan de composition* (qu'on pourrait aussi appeler définitif par opposition à originel) pour éviter des erreurs d'interprétation dues à la confusion entre la notion classique de plan de composition et la notion plus récemment introduite de plan de composition originel.

(1) Dans notre premier article, nous avons orthographié « original » par analogie avec le vocable de langue anglaise. Le qualificatif « originel » est en fait plus correct en langue française puisqu'il implique l'origine dans le temps. Nous remercions MM. J. D. H. Donnay et G. Dumézil qui nous ont suggéré cette correction.

BIBLIOGRAPHIE

- CURIEN, H. et KERN, R. (1957). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 80, 111.
FRIEDEL, G. (1926). — *Leçons de Cristallographie*, Berger-Levrault, Paris.
GINDT, R. et KERN, R. (1958). — *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 266.

- HARTMAN, P. (1956). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 107, 3.
SCHAAKE, I. (1938). — *Z. Kristallogr., Dtsch.*, 98, 143 et 211.

BIBLIOGRAPHIE

Bull. Soc. franç. Minér. Crist.
(1958). LXXXI, 345-9.

Nouveau Traité de Chimie minérale, publié sous la direction de Paul PASCAL, membre de l'Institut, professeur honoraire à la Sorbonne, éditeur : Masson, Paris, 19 volumes.

Le *Nouveau Traité de Chimie minérale*, publié sous la direction du professeur Paul PASCAL, ne constitue pas une réédition modifiée du premier Traité de Chimie minérale qui est épuisé depuis dix ans et dont le remplacement s'imposait. Il s'agit d'une *œuvre entièrement nouvelle*, qui comportera 19 volumes. Les volumes 1, 3, 4, 10, 12, 19 sont déjà parus, les autres paraîtront avant 1960.

Dans la préface, P. Pascal rappelle que lorsque parut, il y a un quart de siècle, le premier Traité, les dernières oppositions à la théorie atomique venaient seulement de disparaître, la radioactivité et la notion d'isotopie allaient définitivement s'affirmer comme un phénomène de grande généralité, les structures ioniques et moléculaires commençaient à se révéler aux rayons X. Par contre, la nature intime de la liaison chimique restait encore trop peu connue pour présenter un intérêt fondamental pour les chimistes. Il eût été prématuré de décrire le monde des éléments et de leurs combinaisons en partant uniquement d'une base incomplètement établie.

La situation est maintenant tout autre. L'atome est devenu pour tous une entité réelle et familière, sinon parfaitement connue ; les progrès de la théorie ont permis de raccorder quantitativement à la structure des atomes et des molécules bon nombre de propriétés de la matière, jadis énumérées sans lien logique entre elles ; la systématique chimique purement descriptive et parfois quelque peu arbitraire ou traditionnelle a pu devenir explicative et logique.

Sans rompre tout à fait avec sa tradition passée, sans abandonner d'ailleurs ses tendances avant tout documentaires, ce nouveau Traité de Chimie minérale fait le plus possible appel à la théorie moderne de l'atome ou de la molécule pour classer et organiser les détails de son développement.

Présentation du Traité.

Au lieu d'imposer une séparation nette entre « métaux » et « métalloïdes », puis, dans chaque

classe, de chercher parfois artificiellement à établir des subdivisions en « familles naturelles », sans cesse rendues discutables par la variabilité des valences admises, la présentation de l'ouvrage a été basée sur le tableau de Mendéléeff, éventuellement retouché pour mieux tenir compte de la structure intra-atomique des éléments.

Comme, le chimiste lit plus souvent ce tableau suivant la verticale, en s'attachant à l'analogie des propriétés plutôt qu'au mode d'édification de l'atome dans l'ordre des nombres atomiques croissants, l'étude des gaz inertes, de valence zéro, a été développée. Dans le TOME I, la description préalable d'un mélange fondamental qui est l'air et d'un milieu nécessaire à toute vie, qui est l'eau, a été détachée de l'exposé.

Une introduction assez longue met le lecteur au courant des idées modernes, de la façon la plus simple possible et donne un recueil de données numériques sur les structures.

La distribution des matières et certains groupements de détails dans la suite de l'exposé, ont été guidés par le souci de mieux équilibrer les 19 volumes, en évitant certaines coupures tout aussi gênantes qu'injustifiées.

Cette nouvelle édition, présente une concentration plus nette que la précédente autour de l'étude descriptive et théorique des propriétés physico-chimiques. La partie industrielle est moins développée, pour éviter l'alourdissement de l'ouvrage, déjà très fortement nourri. Ainsi sont évités les doubles emplois avec d'excellents ouvrages de chimie industrielle déjà existants.

Pour faciliter la lecture de chacun des articles et la confrontation de leurs données, on s'est attaché à présenter chaque élément suivant un plan aussi uniforme que possible ; on n'a pas hésité à multiplier les données numériques ou les graphiques, quitte à indiquer au début la manière d'utiliser ces derniers ou à grouper dans une introduction générale la définition des principales grandeurs physico-chimiques.

Bibliographie.

Une bibliographie totale des sujets traités eût été beaucoup trop importante ; bien qu'un choix critique des documents ait été fait — certains mé-

moires d'importance secondaire, ceux dont la référence était rappelée dans les travaux ultérieurs, ont été laissés de côté — il reste un nombre considérable de références bibliographiques (6 000). Pour ne pas morceler le texte, elles ont été groupées et paginées à part ; elles terminent les chapitres correspondants et un indice, répété au bas de chaque page, permet de s'y reporter sans ambiguïté. Dans chaque groupe, les renvois sont divisés en dizaines indépendantes, qui facilitent grandement les recherches. Chaque référence comprend le ou les noms d'auteur, suivis du sigle littéral du périodique ou du nom de l'ouvrage. Viennent ensuite, dans le premier cas : 1° la série, éventuellement ; 2° le tome (en chiffres gras) ; 3° la ou les pages ; 4° l'année ; dans le second cas : 1° tomaton éventuelle (en chiffres romains) ; 2° la ou les pages ; 3° l'année et le nom de l'éditeur.

Les périodiques sont désignées par un certain nombre de sigles choisis par l'Union internationale de Chimie pure et appliquée, en général adoptés par la plupart des grands périodiques scientifiques dans leurs « Extraits ».

Pour les lecteurs français, cette documentation est complétée par le recensement des collections de Paris et de province qui possèdent les périodiques les plus usuels.

Table des matières du TOME I :

Préface. Références et sources bibliographiques. Abréviations et symboles. Table des éléments et des isotopes. Lecture des graphiques.

Introduction générale à la chimie minérale, par P. PASCAL, 238 pages. Air, par P. PASCAL, 80 pages. Eau, par P. PASCAL, 140 pages. Hydrogène, par P. PASCAL, 121 pages. Deutérium, par R. VIAL-LARD, 223 pages. Tritium, par R. VIAL-LARD, 30 pages. Hélium et gaz inertes, par G. PANNETIER, 132 pages. Radon, par G. BOUSSIÈRES et M. HAYSINSKY, 10 pages. Éditeur : Masson, Paris, 1956, 1 vol., 1 102 pages, 275 figures, 170 × 255, prix : broché : 8 200 fr. ; cartonné toile : 9 200 fr.

TOME III : Rubidium-Césium-Francium-Cuivre-Argent-Or, par MM. R. COLLONGUES, L. HACKSPILL, P. HAGENMULLER; A. HÉROLD, J. ISABEY, P. PASCAL et M. PERREY, éditeur : Masson, Paris, 1957, 1 vol., 838 pages, 73 figures, 170 × 255, prix : broché : 6 000 fr. ; cartonné toile : 7 000 fr.

Le tome III comporte 838 pages, 73 figures et 6 997 références bibliographiques. Il est consacré à l'étude des termes élevés de la série alcaline par MM. Hackspill et Hérold (Rubidium et Césium) et par M^{lle} Perrey (Francium), ainsi qu'aux éléments de transition du premier groupe, par MM. Isabey (Cuivre), Collongues (Argent) et Hagenmuller (Or). Le professeur Pascal a rédigé une courte introduction à l'étude de ces derniers métaux.

L'esprit qui a présidé à la présentation de ce nouveau volume ne s'est pas écarté des traditions

consacrées depuis l'apparition du *Traité de Chimie minérale* : choix critique et justifié des résultats accumulés, orientation de la présentation vers une documentation physico-chimique quantitative aussi détaillée que possible, mais conservation d'un caractère descriptif et pratique au texte, facilitant son utilisation directe en laboratoire.

Avis important : le tome 11 du *Traité*, par suite de l'étendue qu'il a été nécessaire de donner à l'ouvrage, sera publié en deux tomes : 11 (Arsenic-Antimoine-Bismuth) et 12 (Vanadium-Niobium-Tantale-Protoactinium).

La numérotation des volumes à partir du tome 12 se trouve donc modifiée en conséquence, c'est-à-dire, décalée d'une unité.

TOME X : Azote-Phosphore, par MM. R. DUBRISAY et P. PASCAL, éditeur : Masson, Paris, 1956, 1 vol., 964 pages, 130 figures, 170 × 255, prix : broché : 7 000 fr. ; cartonné toile : 8 000 fr.

Afin de grouper le plus possible les divers tomes de cet ouvrage, il a été décidé de renoncer à les publier dans l'ordre normal de leur numérotation. Le tome 10, terminé, a donc suivi immédiatement le tome 1, précédant de quelques mois, les tomes 3 et 4.

40 pages d'introduction suivies de 948 pages de texte et d'une importante table des matières semi-alphabétique en constituent la distribution. 6 760 références bibliographiques étendent le champ de la documentation et la justifient.

L'étude de l'azote et de ses dérivés occupe les 713 premières pages. Elle comporte, en même temps, la description des sels d'ammonium et une étude physico-chimique, mais non technique, des industries de l'azote et de ces derniers sels.

Le professeur Pascal l'a lui-même rédigée, laissant au professeur Dubrisay le soin de décrire le phosphore et ses dérivés, à l'exception des organophosphoriques qu'il a pris également en charge.

Comme dans le tome I, le souci des auteurs a été de faire un choix critique dans la masse des documents accumulés jusqu'à ce jour, en donnant une importance particulière aux données numériques physiques et physico-chimiques, sans négliger pour cela le côté purement descriptif des modes de préparation et des réactions chimiques. De la sorte, le *Traité* joue également le rôle de *Recueil de Constantes*, au moins en ce qui concerne les grandeurs physiques dont peut avoir besoin la majorité des chimistes.

On notera particulièrement tout ce qui peut avoir trait à la structure géométrique des molécules, aux interactions atomiques qui s'y manifestent, aux équilibres chimiques de toute espèce, pour l'étude desquels des diagrammes appropriés ont été employés chaque fois qu'il a été nécessaire.

Bulletin of the Academy of Sciences of the U. S. S. R., Geophysics Series, n° 1, 1957, traduction en anglais, publiée par Pergamon Press Ltd., Londres, prix : £ 9,10.0, par an.

Le fascicule géophysique du *Bulletin de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.* est publié régulièrement en anglais pour un prix remarquablement bas comparé au coût normal des traductions. Par des accords avec l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., les éditeurs ont la faculté de recevoir les exemplaires originaux sitôt la mise en pages effectuée et les originaux des illustrations leur sont prêtés, ce qui permet de publier une édition anglaise d'une haute tenue, peu de temps après la sortie de l'édition russe.

Ces fascicules paraissent tous les mois, le volume annuel contenant environ 1 800 pages. Ils sont dévolus à la géophysique et à la physique atmosphérique. Les articles sont très variés ; citons dans le fascicule n° 1 de 1957 :

- Magnetic stability of rocks ;
- Frequency investigations in detailed electrical prospecting ;
- Calculating the influence of topographical masses on underground gravitational measurements ;
- A study of the plutonic structure of the earth's crust using P S exchange waves recorded during earthquakes ;
- Electrodynamic seismograph for recording large displacements ; etc...

Il n'est pas besoin de souligner l'intérêt d'une traduction paraissant régulièrement d'une importante publication russe qui intéresse géologues et géophysiciens.

C. GUILLEMIN.

* * *

I. Géologia. II. Litologia. III. Mineralogia, par G. FAGNANI, éditeur : Carlo Signorelli, Milan, 1957, 3 vol., 170 × 240, I : 48 p., 60 fig., prix : 250 liras ; II : 47 p., 45 fig., prix : 250 liras ; III : 132 p., 154 fig., prix : 650 liras.

M. G. Fagnani, secrétaire de la Société italienne de Minéralogie et professeur de Minéralogie à Milan, a publié, à l'usage des élèves des Instituts techniques, ces trois petits manuels.

Ils sont rédigés avec un souci pédagogique constant et illustrés avec le plus grand soin. Des photographies d'appareils de laboratoire, d'échantillons, de gisements, d'implantations industrielles, ornent toutes les pages.

Ce très bel ouvrage d'initiation peut être recommandé à tous les étudiants (au niveau de la propédeutique) en quête d'initiation aux sciences de la terre. Le vocabulaire employé est simple et facilement accessible à un lecteur français.

H. CURIEN.

* * *

Le Ciel et la Terre, tome III de l'*Encyclopédie Française* (Fondateur Anatole de Monzie), ouvrage collectif réalisé sous la direction de : André DANJON, membre de l'Institut, Pierre PRUVOST, membre de l'Institut et Jules BLACHE, recteur de l'Université d'Aix-Marseille, éditeur : Larousse, Paris, 1956, 1 vol., 452 p., 310 gravures dans le texte, 32 planches hors texte en héliogravure, 3 dépliant en couleurs, 250 × 300, sous reliure mobile spéciale : cartonnage souple : 8 900 f ; similoïd : 10 400 f ; parchemin véritable : 14 600 f.

L'Astronomie est, comme toutes les autres sciences, bien loin d'être achevée : elle ne l'est même en aucune de ses parties. Notre connaissance de la structure de l'Univers s'est cependant considérablement précisée depuis la mise en service des grands télescopes modernes et grâce aux théories et aux techniques nouvelles de la Physique. C'est l'état actuel de cette connaissance qui est présenté dans la *première partie* de ce volume, *le ciel*.

Les auteurs ont volontairement renoncé à traiter de l'Astronomie dans son ensemble : les résultats connus depuis longtemps sont donc souvent brièvement rappelés. En revanche, les découvertes les plus récentes ont fait l'objet d'exposés détaillés qui ne se bornent pas à de simples énoncés de résultats, mais qui veulent aussi montrer aux lecteurs par quels cheminements et par quelles méthodes ces résultats ont pu être obtenus.

C'est donc sur l'étude des étoiles et des galaxies qu'insiste principalement cette partie. Le soleil et son cortège de planètes n'en sont certes pas absents : le premier est l'étoile que nous connaissons le mieux ; pour les secondes, si la connaissance de leurs mouvements est déjà ancienne, celle de leur état physique est beaucoup plus récente et c'est surtout de ce point de vue qu'il en est parlé.

Quant à la galaxie et aux systèmes d'étoiles analogues, leur étude est si récente et fait intervenir des techniques si variées (de l'astrométrie la plus traditionnelle à toute la jeune radioastronomie) qu'on a cru devoir leur consacrer une place particulièrement importante.

La description de l'*Univers* 1956 s'achève par une mise au point sur les diverses théories cosmologiques : une théorie générale reste à édifier, du moins passe-t-on en revue les principales théories qui ont été proposées pour expliquer l'évolution des astres ou des systèmes d'astres.

La *deuxième partie* du volume, *la terre*, se divise en trois sections.

La *section A* aborde les méthodes et les hypothèses de la géophysique « science à la fois très vieille et très jeune » puisqu'elle se propose, d'une part, d'observer les phénomènes naturels et, d'autre part, d'appliquer tous les moyens de la

physique moderne à l'expérimentation sur le milieu terrestre.

La section B est consacrée à l'écorce terrestre, c'est-à-dire à la géologie. On y trouve évoqués les visages successifs de la terre et leur lente élaboration (il s'agit d'une histoire qui a dépassé 3 milliards d'années, ainsi qu'il en résulte des calculs d'âge absolu des roches dont sont ici résumées les méthodes). On y décrit la genèse des roches et leurs transformations, et aussi la part que prennent désormais les sciences géologiques dans les grandes synthèses de l'Univers. Enfin cette section décrit l'enchaînement des phénomènes qui sont inscrits dans la croûte terrestre et permettent d'y lire l'histoire de la planète.

Ainsi, loin d'être un condensé de géologie classique, cette partie du volume ouvre un large aperçu sur les problèmes que cette science tente, non seulement de résoudre, mais aussi de poser à notre méditation.

La section C présente le visage de la terre. Sur les matériaux dont l'étude géologique a montré la genèse et l'architecture, s'exercent les agents destructeurs d'origine atmosphérique, fluviale, marine. Ils aménagent ce visage, immobile à nos yeux mortels, changeant aux yeux de qui mesure la marque du temps morphologique sur les plaines, les collines, les plateaux, les montagnes et les côtes. L'étude des climats, des rivières et des mers doit préparer celle des reliefs et de leur évolution, qui prend des directions variées et ne réalise que de manière incomplète l'effacement des formes anciennes.

Ce volume, qui en définitive est plutôt qu'un exposé exhaustif des faits, une explication générale des phénomènes replacés dans leur véritable perspective, ne manquera pas d'intéresser nos lecteurs.

* * *

Fourth National Symposium on Vacuum Technology Transactions, publié par W. G. MATHE-SON, éditeur : Pergamon Press, Londres, 1958, 1 vol., 176 p., 215 fig., 220 × 285, prix : 90 s.

Ce volume fait suite à l'ouvrage que nous avons présenté dans notre *Bulletin* (1958, 81, nos 4-6, 165).

Il offre un caractère d'utilité constant. Les cristallographes retiendront en particulier, l'article sur les pompes à diffusion pour vide très élevé. Les perfectionnements signalés peuvent modifier d'une façon favorable l'utilisation des générateurs à rayons X démontables. Relevons également les propriétés des métaux évaporés sur un support, qui sont étudiés dans une partie importante de cet ouvrage, avec l'exposé des modalités de fonctionnement de la source d'évaporation.

Signalons également des dispositifs particuliers de mesure et de contrôle de vide qui permettent non seulement de procéder à la mesure de la pression, mais aussi à la détermination de la nature du gaz

ambiant ; tout ceci étant réalisé d'une manière ingénieuse et faisant appel à des techniques simples.

La lecture de l'ouvrage est incontestablement intéressante et nous apprend toujours de nouveaux moyens bons à connaître dans la pratique du laboratoire.

Nous ne pouvons que féliciter l'éditeur et les auteurs de leur persévérance.

A. RIMSKY.

* * *

Selected electron micrographs of clays and other fine-grained minerals, par T. F. BATES, éditeur : The Pennsylvania State University, University Park, 1958, 1 vol., 61 p., 101 fig., 215 × 280, prix : \$ 2.

L'auteur a réuni un grand nombre de clichés typiques pris au microscope électronique et caractérisant de nombreuses sortes d'argiles et de minéraux en particules fines.

La publication est une sorte d'atlas destiné d'une part, à faire connaître le travail entrepris sous les auspices de la Recherche Navale et d'autre part, à aider les chercheurs susceptibles de travailler sur ce sujet.

L'idée directrice du mémoire est la correspondance entre la morphologie des particules et les propriétés structurales, telles que la succession des couches tétraédriques et octaédriques, les substitutions d'ions ou la force des liaisons interfeuillet.

L'auteur insiste également sur l'influence de la méthode de préparation sur les résultats obtenus, il compare systématiquement la réplique d'un échantillon naturel et la dispersion de ce même échantillon. De plus, il faut souligner le fait que le microscope électronique n'est pas une méthode d'identification des minéraux, étant donné la fréquente parenté d'aspect entre diverses argiles. La nature minéralogique des préparations a toujours été déterminée par les rayons X.

Les clichés sont rangés par groupe en adoptant la classification habituelle : groupe de la kaolinite, de la serpentine, de l'illite et de la montmorillonite.

La deuxième partie de cette publication montre que certains vanadates naturels ont un aspect très voisin de celui des argiles. La troisième partie est consacrée aux minéraux accessoires accompagnant fréquemment les échantillons étudiés.

Finalement le faciès des particules est relié étroitement d'une part, au mode de formation du minéral, d'autre part, à la structure elle-même.

Cette publication, illustrée de nombreuses photographies particulièrement bonnes, donne une idée du travail d'un groupe important de chercheurs qui, sous la direction de T. F. Bates, se consacre à l'étude des minéraux argileux.

A. OBERLIN.

* * *

Détermination microscopique des minéraux des sables, par S. DUPLAIX, préface de J. BOURCART, éditeur : Ch. Béranger, Paris, 1958, 2^e édition, 1 vol., 96 p., 69 fig., 5 tables, 140 × 220, prix : 1 700 fr.

Cette nouvelle édition répond aux besoins des spécialistes de plus en plus nombreux qui étudient les minéraux rares des sédiments. Après avoir exposé les méthodes générales d'étude des sédiments (mode de séparation, techniques minéralogiques) l'auteur rappelle les propriétés de soixante

minéraux en insistant notamment sur leur faciès. Des tableaux récapitulatifs permettent enfin de déterminer les grains en utilisant les seuls caractères pratiques de reconnaissance (couleur, valeur des indices, signe optique).

Ce livre, écrit par une spécialiste, rendra service à de nombreux chercheurs et permettra l'acquisition d'une technique de travail applicable dans des domaines fort variés comme le montre dans la préface le professeur J. Bourcart.

R. BROUSSE.

Table par noms d'auteurs des travaux originaux publiés dans le tome LXXXI.

ASENSIO, I. et SABATIER, G. — Analyse thermique différentielle de quelques minéraux sulfurés et arséniés de fer, nickel et cobalt.	12	GLAÇON, J. — Les minéraux du nickel, du cobalt et du bismuth dans les minéralisations du nord de l'Algérie.....	173
BARRAUD, J. — A propos des diagrammes radiocristallographiques dits « de Lambot »	331	— Découverte de cassitérite et de ferbélite dans les filons de Rharradj, Algérie occidentale.....	274
BOLFA, J. et KERN, R. — Sur la bustamite d'Aïn Sedma (Kabylie de Collo, Algérie).	260	GRANIER, C. — Dispersion secondaire du tungstène et de l'arsenic en sol résiduel...	194
BRICHARD, H. et BRASSEUR, H. — Sur les autunités naturelles et synthétiques.....	4	GUILLEMEN, C. et PERMINGEAT, F. — Revue des espèces minérales nouvelles. 65, 154, 238, 334	
BROUSSE, R. — Explication de la présence de cristallites basiques dans les verres acides.	112	— Espèces discréditées.....	70, 160, 338
CAILLÈRE, S. et MARATOS, G. — Sur la présence et l'origine de l'alunite dans les phylades de l'île de Crète, Grèce.....	16	— Nouvelles données, nouvelles définitions..	71, 161, 240, 338
CANO, R. et CHATELAIN, P. — Sur les produits de déshydratation du gypse.....	10	— Nouveaux minéraux uranifères d'U. R. S. S.	157
CHAURIS, L. — Pegmatites à allanite et molybdénite dans le granite de Ploumanac'h, Côtes-du-Nord	150	HERPIN, P. — Structure cristalline des trioxalates complexes de potassium. I. Structure de l'irido et du rhodotrioxalate de potassium actifs. II. Structure du ferrotrioxalate de potassium racémique et comparaison avec les trioxalates complexes actifs.	201, 245
CHAURIS, L. et GEFFROY, J. — Présence d'or natif dans le gîte plombifère du Huelgoat, Finistère (C. N.).....	73	JUNG, J. — Compte rendu de l'excursion dans les Vosges (5 et 6 juin 1958).....	231
COULOMB, R. — Radioactivité du batholite d'Elbema, Hoggar.....	227	JUNG, J. et BROUSSE, R. — Précisions nouvelles sur la constitution et sur l'origine des associations volcaniques.....	133
CURIEN, H. et KERN, R. — Plan de macle, plan de composition original et plan de composition dans les macles formées à la croissance (C. N.).....	344	KERN, R. et GINDT, R. — Contribution à l'étude des accolements réguliers des feldspaths potassiques et des plagioclases....	263
CURIEN, H. et LE CORRE, Y. — Notations des macles à l'aide du symbolisme des groupes de couleurs de Choubnikov.....	126	KERN, R., RIMSKY, A. et MONIER, J. C. — Une méthode auxiliaire pour la détermination des classes de symétrie d'orientation : la dispersion anormale des rayons X.....	103
DELORME, C. — L'asymétrie de l'ion cuivre bivalent dans des combinaisons du « type NaCl » et du « type spinelle ». I. Études des systèmes MO-CuO. II. Études des spinelles M_2CuO_4 et de leurs solutions solides...	19, 79	LAFFITTE, P. — Propagation de la chaleur dans les roches autour d'une source chaude sphérique.....	147
DURAND, G. — Contribution à l'étude du gîte de vanadinite d'Hérival.....	61	LE CORRE, Y. — Les groupes de symétrie bicolores et leurs applications.....	120
DURIF, A. et FORRAT, F. — Gallates et aluminates isomorphes de la géhlénite.....	107	LEJUS, A. M. — Étude morphologique de la cuprite de synthèse. Influence d'impuretés sur le facies.....	315
GABIS, V. — Étude préliminaire des argiles oligocènes du Puy-en-Velay, Haute-Loire.	183	LÉVY, C. — Analyse thermique différentielle des minerais sulfurés.....	29
GAGNY, C. — Le rôle du pyroxène dans l'histoire de la cristallisation du granite à biotite et amphibole des Crêtes, Vosges.....	110	MANDIN, N. — Détermination de l'orientation des cristaux uniques d'uranium α et d'alliage uranium-chrome β et ses applications.....	176
GASPERIN, M. — Contribution à l'étude des bétafites.....	116	NESTEROFF, W. D., HINTERLECHNER, A. et SABATIER, G. — Sur la composition de quelques vases méditerranéennes (C. N.)...	72
GEFFROY, J. — La berthiériste du gisement aurifère du Châtelet, Creuse (C. N.).....	162	OBERLIN, A. et FREULON, J. M. — Étude minéralogique de quelques argiles des séries primaires du Tassili N'Ajjer et du Fezzan (Sahara central).....	186
GINDT, R. et KERN, R. — Étude des macles du nître d'aluminium. Interprétation causale.....	266		

OBERLIN, A., FREULON, J. M. et LEFRANC, J. Ph. — Étude minéralogique de quelques argiles des grès de Nubie du Fezzan, Libye.	1	THOREAU, J., MEERSSCHE, van M. et PROTAS, J. — Sur la dumontite de Shinkolobwé, Katanga.	63
ORCEL, J., HENIN, S. et CAILLÈRE, S. — Propriétés de la stainiërite.	189	TOURNARIE, M. — Méthode générale de correction des effets instrumentaux appliquée à l'interprétation des diagrammes de rayons X.	278
PAPAILHAU, J. — Nouveau dispositif d'analyse thermique différentielle.	142	WEIL, R. et SIAT, A. — Compléments à notre publication « Particularités du gisement de manganèse du Haut Poirot, Vosges » (C. N.).	342
PERINET, G. et ANDRIEUX, C. — Sur la présence de strontium dans des formations récifales du sénonien toulonnais.	276	WUNDERLICH, J. A. — Une méthode rapide pour mesurer la densité d'un cristal.	220
PIERROT, R. et SAINFELD, P. — Sur la langite des Vosges.	257	— Contribution à l'étude cristalochimique des hydrates de soude. I. Méthodes expérimentales et les structures cristallines de NaOH.H ₂ O et de 2 NaOH.7 H ₂ O.	287
ROMAIN, P. — Structure cristalline de la bromo-antipyrine.	35	WYART, J. — Charles Mauguin, 1878-1958.	171
SABATIER, G. et BROUSSE, R. — Sur les taches dites « coups de soleil » des basaltes (C. N.).	341	WYART, J. et SABATIER, G. — Mobilité des ions silicium et aluminium dans les cristaux de feldspath.	223
SALAMA TOSSON. — Cristaux de cassitérite et de scheelite d'Égypte (C. N.).	243		
SEBILLEAU, F. — Détermination de l'orientation des cristaux cubiques par la trace des plans {111} sur la surface (C. N.).	241		

Ouvrages présentés avec extraits bibliographiques.

BARRETT, C. S. — Structure des métaux, méthodes, principes et résultats cristallographiques.	168	JUNG, J. — Précis de pétrographie.	xxxiv, 78
BATES, T. F. — Selected electron micrographs of clays and other fine-grained minerals.	348	MATHESON, W. G. — Fourth National Symposium on vacuum technology transactions.	348
BERTRAND, L. et ROUBAULT, M. — L'emploi du microscope polarisant, 2 ^e édition.	xxxviii	MOORE, W. J. — Chimie physique.	77
CANDEL VILA, R. — Geoquímica, Cristalografía, Geognosia, I. Mineralogia.	74, 75	MOTT, N. F. — La structure atomique et la résistance des métaux.	163
CHUDOBA, K. F. et GÜBELIN, E. J. — Echt oder synthetisch?	244	NICOLAS, J. — Contribution à l'étude géologique et minéralogique de quelques gisements de kaolin bretons, thèse de sciences naturelles, Paris, 1957.	xxxviii
COPPENS, R. — La radioactivité des roches.	164	NICOLLE, J. — La symétrie.	166
DANJON, A., PRUVOST, P. et BLACHE, J. — Encyclopédie française, Tome 3 : Le ciel et la terre.	347	PALM, Q. A. — Les roches cristallines des Cévennes médianes à hauteur de Largentière, Ardèche, France.	164
DEKEYSER, W. et AMELINCKX, S. — Les dislocations et la croissance des cristaux.	244	PASCAL, P. — Nouveau traité de chimie minérale, tomes 1, 3, 10.	345
DUPLAIX, S. — Détermination microscopique des minéraux des sables.	349	PERRY, E. S. et DURANT, J. H. — Symposium on vacuum technology.	165
FAGNANI, G. — I. Geologia, II. Litologia, III. Mineralogia.	347	RAAZ, F. et KÖHLER, A. — Bau und Bildung der kristalle.	168
FISHER, JOHNSTON, THOMSON et VREELAND. — Dislocations and mechanical properties of crystals.	76	RAAZ, F. et TERTSCH, H. — Geometrische und physikalische kristallographie.	163
FLINT, R. F. — Glacial and pleistocene geology.	74	RAGUIN, E. — La géologie du granite.	xxviii, 74
FLÜGGE, S. — Handbuch der Physik, vol. XXX, Röntgenstrahlen.	168	ROSE, A. J. — Radiocristallographie : tables et abaques.	xxviii
GUILLET, L. — Précis de métallographie.	165	SAGEL, K. — Tabellen zur röntgenstruktur-analyse.	167
HACKSPILL, L., BESSON J. et HEROLD, A. — Chimie minérale, I, II.	76, 164	STRUNZ, H. — Mineralogische tabellen.	166
HAUFFE, K. — Reaktionen in und an festen stoffen.	244	VAES, J. F. et GUILLEMIN, C. — Minéraux d'uranium du Haut Katanga.	xxxviii, 167
HOPKINS, D. W. — Aspects physico-chimiques de l'élaboration des métaux.	163	WYCKOFF, R. W. G. — Crystal structures, supplément n° 3.	77
		Anonyme. — Bulletin of the Academy of Sciences of the U. S. S. R., Geophysics series, n° 1, 1957, traduction en anglais.	347

Table alphabétique des matières contenues dans le tome LXXXI.

ABRÉVIATIONS UTILISÉES DANS LA TABLE.

<i>An.</i>	Analyse.	<i>Électron.</i>	Électronique.	<i>Opt.</i>	Optique.
<i>C. N.</i>	Courte note.	<i>Épit.</i>	Épitaxie.	<i>Prés.</i>	Présentation.
<i>Crist.</i>	Cristal, cristallin.	<i>Esp.</i>	Espèce.	<i>Prop.</i>	Propriétés.
<i>Cristall.</i>	Cristallographique.	<i>Ét.</i>	Étude.	<i>Radioact.</i>	Radioactivité.
<i>Défin.</i>	Définition.	<i>Géochim.</i>	Géochimique.	<i>Struct.</i>	Structure.
<i>Déshyd.</i>	Déshydratation.	<i>Gis.</i>	Gisement.	<i>Syn.</i>	Synonyme.
<i>Dét.</i>	Détermination.	<i>Mes.</i>	Mesure.	<i>Synt.</i>	Synthèse.
<i>Diag.</i>	Diagramme.	<i>Méth.</i>	Méthode.	<i>Temp.</i>	Température.
<i>Différ.</i>	Différentielle.	<i>Min.</i>	Minéral.	<i>Théor.</i>	Théorie, théorique.
<i>Diffr.</i>	Diffraction.	<i>Minér.</i>	Minéralogique.	<i>Therm.</i>	Thermique.
<i>Discr.</i>	Discrédité.	<i>Nécr.</i>	Nécrologique.	<i>Uranif.</i>	Uranifère.
<i>Don.</i>	Donnée.	<i>Not.</i>	Notice.	<i>X</i>	Rayons X.
<i>Éch.</i>	Échantillon.	<i>Nouv.</i>	Nouveau.		

A

Adulaire. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
Alabandite ferrière. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	161
Allanite. — (Ploumanac'h, Côtes-du-Nord.) Prés. éch. (CHAURIS, L.).....	XXIX
— Des pegmatites dans le granite de Ploumanac'h, Côtes-du-Nord. (CHAURIS, L.).....	150
Aluminium et silicium (ions). — <i>Mobilité dans les crist. de feldspath</i> (WYART, J. et SABATIER, G.).....	223
Aluminium (nitrure). — <i>Et. des macles</i> (GINDT, R. et KERN, R.).....	XLIII, 266
Alunite. — <i>Présence et origine dans les phyllades de l'île de Crète, Grèce; ét. minér.</i> (CAILLÈRE, S. et MARATOS, G.).....	XXIX, 16
Analyse thermique différentielle. — <i>Nouv. dispositif</i> (PAPAILHAU, J.).....	142
Annabergite. — (Laurium, Grèce). Prés. éch. (BARIAND, P.).....	XL
Anthoinite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	161
Antipyrine (bromo et iodo). — <i>Struct. crist.</i> (ROMAIN, P.).....	35
Apatite. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
Argentnatif. — <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.).....	29
Argiles. — <i>Liaisons thixotropiques</i> (RENAUD, P.).....	XXVII
— (des grès de Nubie du Fezzan, Libye). Ét. minér. (OBERLIN, A., FREULON, J. M. et LEFRANC, J. Ph.).....	I
— (des séries primaires du Tassili N' Ajjer et du Fezzan, Sahara central). Ét. minér. (OBERLIN, A. et FREULON, J. M.).....	186
Argiles oligocènes. — (Puy-en-Velay, Haute-Loire). Ét. minér. (GABIS, V.).....	183
Argyrose. — <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.).....	29

Arsénolamprite. — <i>Esp. discr., mélange d'arsenic natif et d'arsénolite.</i>	160
Arsénopyrite. — (Trepca, Serbie). Prés. éch. (BARIAND, P.).....	XXXVIII
Arshinovite. — <i>Min. nouv.</i>	334
Autunites. — <i>Naturelles et synt.</i> (BRI-CHARD, H. et BRASSEUR, H.).....	4

B

Basaltes. — <i>Ét. des taches dites « coups de soleil »</i> (C.N.) (SABATIER, G. et BROUSSE R.).....	341
Batchelorite. — <i>Esp. discr.</i>	70
Batholite. — (d'Elbema, Hoggar) <i>Radioact.</i> (COULOMB, R.).....	227
Bayerite. — <i>Syn. gibbsite.</i>	338
Bellite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	338
Berthiérine. — <i>Du gis. aurifère du Châtelet, Creuse</i> (C. N.) (GEOFFROY, J.).....	162
Béryl. — (Abbaretz, Loire-Atlantique). Prés. éch. (CHAURIS, L.).....	XXVIII
Bétafites. — <i>Ét. cristall.</i> (GASPERIN, M.).....	116
Bikitaite. — <i>Min. nouv.</i>	65
Bismuth (minéraux du). — <i>Dans les minéralisations du nord de l'Algérie</i> (GLAÇON, J.).....	173
Blende. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
— <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.).....	29
— (Trepca, Serbie). Prés. éch. (BARIAND, P.).....	XXXVIII
Bloedite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	338
Bornite. — <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.).....	29
Breislakite. — <i>Syn. paigeite.</i>	160
Bruyérite. — <i>Min. nouv.</i>	154
Bustamite. — (d'Aïn Sedma, Kabylie de Collo, Algérie). Ét. cristall. (BOLFA, J. et KERN, R.).....	260

C

Cadmoselite. — <i>Min. nouv.</i>	238
Calcite. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
Calcium (orthosilicate de). — <i>Transition polymorphe</i> β - γ (YANNAQUIS, N. et GUINIER, A.).....	XLI
Callaghanite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i> ..	338
Caryinite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	338
Cassitérite. — (Abbaretz, Loire-Atlantique). Prés. éch. (CHAURIS, L.).....	XXVIII
— (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
— (Égypte) Ét. minér. (C. N.) (SALAMA TOSSON).....	243
— (Rhar Rouban, Algérie occidentale). Ét. minér. (GLAÇON, J.).....	274
Cerite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	338
Chalcocite. — <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.)	29
Chalcopyrite. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
— <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.).....	29
— (Trepca, Serbie). Prés. éch. (BARIAND, P.).....	XXXVIII
Chaleur. — <i>Propagation dans les roches</i> LAFFITE, P.).....	XXXIV, 147
Childro-eosphorite. — <i>Min. nouv.</i>	66
Chlorite. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
Chlorospinelle. — <i>Esp. discr., variété de spinelle</i>	160
Classes de symétrie d'orientation. — <i>Méth. pour la dét. des classes de symétrie d'orientation utilisant la dispersion anormale des X</i> (KERN, R., RIMSKY, A. et MONIER, J. C.).....	103
Cobalt (hydroxydes de). — <i>Nomenclature</i> (ORCEL, J., HÉNIN, S. et CAILLÈRE, S.)..	189
Cobalt (minéraux du). — <i>Dans les minéralisations du nord de l'Algérie</i> (GLAÇON, J.)..	173
Cobaltine. — <i>An. therm. différ.</i> (ASENSIO, I. et SABATIER, G.).....	12
Combeite. — <i>Min. nouv.</i>	66
Conductibilité électrique. — <i>Mes. pour les min.</i> (WINTENBERGER, M.).....	XXIX
Covellite. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
— <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.).....	29
Cristallogenèse. — <i>Croissance en spirale des crist.; film d'intérêt pédagogique</i> (GOLDSZTAUB, S. et MEYER, P.).....	XXXI
Cuivre. — <i>Asymétrie de Cu⁺⁺ dans des combinaisons du « type NaCl » et du « type spinelle »</i> (DELORME, C.).....	19, 79
Cuivre (oxyde). — <i>Ét. des solutions solides CuO-MO (M = Ni, Co, Mg)</i> (DELORME, C.).....	19
Cuivre gris. — <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.)..	29
Cuprite (de synthèse). — <i>Ét. morphologique</i> (LEJUS, A. M.).....	315
Custerite (kösterit). — <i>Min. nouv.</i>	154

D

Damourite. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
D'ansite. — <i>Min. nouv.</i>	334

Densité. — <i>Méth. rapide pour mesurer la densité d'un crist.</i> (WUNDERLICH, J. A.)..	220
Diagrammes radiocristallographiques (dits de Lambot). — <i>Mise au point</i> (BARAUD, J.).....	331
Dislocations. — <i>Ét. des dislocations dans le silicium et le germanium, par microscopie infrarouge et par les X</i> (DEUTSCHBEIN, O. et BURGEAT, J.).....	XLII
Djouloukoulite. — <i>Min. nouv.</i>	334
Dolomite. — (Mine de Cassandra, Grèce). Prés. éch. (BARIAND, P.).....	XLI
— <i>Nouv. don.</i>	71
Doloresite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	338
Dumontite. — (Shinkolobwé, Katanga). Ét. minér. et cristall. (THOREAU, J., VAN MEERSSCHE, M. et PROTAS, J.).....	63
Duttonite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	338

E-F

Épitaxie. — <i>Ét. par diffr. électron. de l'épit. de l'or sur halogénures alcalins</i> (CONJEAUD, P.).....	XXXIV
— <i>Ét. des accolements réguliers des feldspaths potassiques et des plagioclases</i> (KERN, R. et GINDT, R.).....	263
Erreurs (causes, corrections). — <i>Dans l'interprétation des diag. de X</i> (TOURNARIE, M.).....	278
Facies. — <i>Influence d'impuretés sur le facies de la cuprite</i> (LEJUS, A. M.).....	315
Famatinite. — <i>Nouv. don.</i>	71
Feldspaths potassiques. — <i>Épit.</i> (KERN, R. et GINDT, R.).....	263
Ferbérite. — (Rhar Rouban, Algérie occidentale). Ét. minér. (GLAÇON, J.).....	274
Fergusonite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i> ..	338
Fluorine. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
Frolovite. — <i>Min. nouv.</i>	154

G

Gabbros (à glaucophane). — (Corte, Corse). Évolution (CAILLÈRE, S. et KRAUT, F.)..	XLIII
Galapektite. — <i>Syn. montmorillonite</i>	70
Galène. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
— <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.).....	29
— (Trepca, Serbie). Prés. éch. (BARIAND, P.).....	XXXVIII
Géhlénite. — <i>Gallates et aluminates isomorphes</i> (DURIF, A. et FORRAT, F.).....	107
Gersdorffite. — <i>An. therm. différ.</i> (ASENSIO, I. et SABATIER, G.).....	12
Gewlekhite (Gülechit). — <i>Min. nouv.</i>	155
Gilbertite. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine) Prés. éch. (JAEGER, J. L.).....	XXX
Gotzenite. — <i>Min. nouv.</i>	66
Granite. — (Ploumanac'h, Côtes-du-Nord). Ét. minér. des accidents pegmatitiques à allanite et molybdénite (CHAURIS, L.)...	150
Greenalite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	339
Griffithite. — <i>Nouv. don.</i>	71
Groupes de symétrie bicolores. — <i>Théor. et applications</i> (LE CORRE, Y.).....	120
Gypse. — <i>Ét. des produits de déshyd.</i> (CANO, R. et CHATELAIN, P.).....	10

H-I-J-K

Haggite. — <i>Min. nouv.</i>	155
— <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	338
Hessenbergite. — <i>Syn. bertrandite</i>	338
Humboldtine. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	339
Irginite. — <i>Min. nouv. uranif. U. R. S. S.</i>	157
Kalsilite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	339
Kaolin. — (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	xxx
Kimzeyite. — <i>Min. nouv.</i>	335
Kirschsteinite. — <i>Min. nouv.</i>	67
Kremenschugite. — <i>Min. nouv.</i>	335
Kurnakite-alpha. — <i>Min. nouv.</i>	238
Kurnakite-beta. — <i>Min. nouv.</i>	238

L

Langite. — (Vosges). <i>Ét. cristall.</i> (PIERROT, R. et SAINFELD, P.).....	257
Larsenite. — <i>Nouv. don.</i>	71
Lermontovite. — <i>Min. nouv. uranif. U. R. S. S.</i>	157
Linnéite. — <i>An. therm. différ.</i> (ASENSIO, I. et SABATIER, G.).....	12
Lodochnikite. — <i>Min. nouv. uranif. U. R. S. S.</i>	158
— <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	339
Loellingite. — <i>An. therm. différ.</i> (ASENSIO, I. et SABATIER, G.).....	12
Ludlamite. — (Trepca, Serbie). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	xxxviii
Lumière convergente (projections des figures de). — <i>Simplification du montage opt.</i> (CHATELAIN, P.).....	xxxiv
Luzonite. — <i>Nouv. don.</i>	71

M

Macles. — <i>Notations à l'aide du symbolisme des groupes de couleurs de Choubnikov</i> (CURIEN, H. et LE CORRE, Y.).....	126
— <i>Du nitrure d'aluminium</i> (GINDT, R. et KERN, R.).....	xlili, 266
Macle (plan de). — <i>Défin.</i> (C. N.) (CURIEN, H. et KERN, R.).....	344
Magma. — <i>Libération éruptive sous le microscope de chauffe</i> (BARRABÉ, L., COLLOMB, P. et DEICHA, G.).....	xxxviii
Magnésio-arfvedsonite. — <i>Min. nouv.</i>	335
Manganèse. — (Gis. du Haut-Poirot, Vosges) (C. N.). <i>Compléments d'ét.</i> (WEILL, R. et SIAT, A.).....	342
Marcasite. — <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.).....	29
Mauguin Charles (1878-1958). — <i>Not. nécr.</i> (WYART, J.).....	171
Meta-kirchheimerite. — <i>Min. nouv.</i>	67
Metanovacekite. — <i>Nouv. don.</i>	71
Meta-sandbergerite. — <i>Min. nouv.</i>	68
Millerite. — <i>An. therm. différ.</i> (ASENSIO, I. et SABATIER, G.).....	12
Minéral D. — <i>Min. nouv.</i>	70
Minéral E. — <i>Min. nouv.</i>	70
Minéral sans nom. — (de FRONDEL, C. et ITO, J.). <i>Min. nouv.</i>	69
— <i>Nouv. min. du groupe des micas durs</i> (U. R. S. S.).....	240
Mispickel. — (Abbaretz, Loire-Atlantique). <i>Prés. éch.</i> (CHAURIS, L.).....	xxviii

— (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	xxx
— <i>An. therm. différ.</i> (ASENSIO, I. et SABATIER, G.).....	12
Moissanite. — <i>Nouv. don.</i>	240
Moluranite. — <i>Min. nouv. uranif. U. R. S. S.</i>	158
Molybdénite. — (Abbaretz, Loire-Atlantique et Ploumanac'h, Côtes-du-Nord). <i>Prés. éch.</i> (CHAURIS, L.).....	xxviii, xxix
— (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	xxx
— <i>Des pegmatites dans le granite de Ploumanac'h, Côtes-du-Nord</i> (CHAURIS, L.).....	150
Montmorillonite. — <i>Détection des cations échangeables et de l'eau d'hydratation par l'emploi des séries différences ; ét. cristall.</i> (PEZERAT, H. et MERING, J.).....	xxxviii
Morinite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	339
Mountainite. — <i>Min. nouv.</i>	68
Muscovite. — <i>Précisions sur la struct.</i> (GATINEAU, L. et MERING, J.).....	xxix
— (Montbelleux, Ille-et-Vilaine). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	xxx
— <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	339

N-O

Natroautunite. — <i>Min. nouv.</i>	336
Nickel (minéraux du). — <i>Dans les minéralisations du nord de l'Algérie</i> (GLAÇON, J.).....	173
Nickeline. — <i>An. therm. différ.</i> (ASENSIO, I. et SABATIER, G.).....	12
Nioboloparite. — <i>Min. nouv.</i>	239
Niocalite. — <i>Dét. du groupe de symétrie de position, utilisation de la dispersion anormale des X</i> (KERN, R., RIMSKY, A. et MONIER, J. C.).....	103
Nomenclature. — <i>Des divers hydroxydes de cobalt</i> (ORCEL, J., HÉNIN, S. et CAILLÈRE, S.).....	xxxix, 189
— <i>Standardisation pour les 47 formes cristallographiques</i> (DONNAY, J. D. H.).....	xlili, xliv
Novacekite I. — <i>Nouv. don.</i>	71
Novacekite II. — <i>Nouv. don.</i>	71
Obruchevite. — <i>Min. nouv. uranif. U. R. S. S.</i>	158
— <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	339
Or. — <i>Struct. des films minces d'or, condensés sur des clivages d'halogénures alcalins</i> (SELLA, C. et CONJEAUD, P.).....	xxxiv
Or natif. — <i>Présence dans le gîte plombifère du Huelgoat, Finistère</i> (C. N.) (CHAURIS, L. et GEFFROY, J.).....	73
Ordite. — <i>Min. nouv.</i>	336
Orientation. — <i>Méth. de dét. pour les crist. cubiques</i> (C. N.) (SÉBILLEAU, F.).....	241
Orlité. — <i>Min. nouv. uranif. U. R. S. S.</i>	159

P-Q-R

Pegmatites. — <i>Ét. minér. des pegmatites à allanite et molybdénite dans le granite de Ploumanac'h, Côtes-du-Nord</i> (CHAURIS, L.).....	150
Pilbarite. — <i>Syn. thorogummite + kasolite.</i>	70
Plagioclases. — <i>Épit.</i> (KERN, R. et GINDT, R.).....	263
Plagioclases synthétiques. — <i>Formes des hautes et basses temp.</i> (SADRAN, G.).....	xxx

Plan de composition. — <i>Défin.</i> (C. N.) (CURIEN, H. et KERN, R.).....	344	— <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	340
Plan de composition originel. — <i>Défin.</i> (C. N.) (CURIEN, H. et KERN, R.).....	344	Smirnovskite. — <i>Min. nouv.</i>	155
Plumbolimonite. — <i>Min. nouv.</i>	330	Sodium uranospinite. — <i>Min. nouv.</i>	156
Polissage électrolytique. — <i>Ét. microcinématographique</i> (EPELBOIN, I. et FROMENT, M.).....	XXVII	Soude (hydrates de). — <i>Struct. crist.</i> (WUNDERLICH, J. A.).....	287
Potassium (ferrotrioxalate). — <i>Struct. crist.</i> (HERPIN, P.).....	245	Sphalerite. — (<i>Trepca, Serbie</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	XXXVIII
Potassium (iridotrioxalate). — <i>Struct. crist.</i> (HERPIN, P.).....	201	Spinelles M_2CuO_4. — <i>Ét. des spinelles M_2CuO_4 et de leurs solutions solides</i> (DELORME, C.).....	79
Potassium (rhodotrioxalate). — <i>Struct. crist.</i> (HERPIN, P.).....	201	Stainiérite. — <i>Prop., ét. minér.</i> (ORCEL, J., HÉNIN, S. et CAILLÈRE, S.).....	XXXIX, 189
Potassium (trioxalates complexes). — <i>Struct. crist.</i> (HERPIN, P.).....	201, 245	Stannite. — (<i>Montbelleux, Ille-et-Vilaine</i>). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	XXX
Proustite. — <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.).....	29	Stottite. — <i>Min. nouv.</i>	336
Przhewalskite. — <i>Min. nouv. uranif.</i> U. R. R. S.....	159	Strontium. — <i>Présence dans des formations récifales du sénonien toulonnais</i> (PÉRINET, G. et ANDRIEUX, C.).....	276
Pyrargyrite. — <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.).....	29	Sulfate apatite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	340
Pyrite. — (<i>Montbelleux, Ille-et-Vilaine</i>). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	XXX	Sulfure manganoux β hexagonal. — <i>Min. nouv.</i>	70
— <i>An. therm. différ.</i> (ASENSIO, I. et SABATIER, G.).....	12	T-U	
— <i>An. therm. différ.</i> (LÉVY, C.).....	29		
— (<i>Mine de Cassandra, Grèce</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	XL	Tchingsuiste. — <i>Nouv. don.</i>	71
Pyroxène. — <i>Son rôle dans l'histoire de la cristallisation du granite à biotite et amphibole des Crêtes, Vosges</i> (GAGNY, C.).....	110	Tellurobismutite antimonifère. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	161
Pyrrhotite. — (<i>Montbelleux, Ille-et-Vilaine</i>). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	XXX	Thorutite. — <i>Min. nouv. uranif.</i> U. R. S. S.....	159
— <i>An. therm. différ.</i> (ASENSIO, I. et SABATIER, G.).....	12	— <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	340
— (<i>Trepca, Serbie</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	XXXVIII, XLI	Topaze. — (<i>Montbelleux, Ille-et-Vilaine</i>). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	XXX
Quartz. — (<i>Montbelleux, Ille-et-Vilaine</i>). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	XXX	Toroutite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	340
Radioactivité des granites. — <i>Utilisation du spectromètre d'énergie aéroporté</i> (CARRETTE, G.).....	XLII	Tourmaline. — (<i>Montbelleux, Ille-et-Vilaine</i>). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	XXX
Reigersite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	339	Tungstène. — (<i>Filon de la Bertrand, Limousin</i>). <i>Prospection géochim. par an. des sols</i> (GRANIER, C.).....	XXXIX, 194
Revoredite. — <i>Min. nouv.</i>	239	Uferrite. — <i>Min. nouv. uranif.</i> U. R. S. S.....	159
Rhodesite. — <i>Min. nouv.</i>	68	Umohoite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i>	161
Rhodochrosite. — (<i>Trepca, Serbie</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	XXXVIII	Uramphite. — <i>Min. nouv.</i>	337
— (<i>Mine de Cassandra, Grèce</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	XLI	Uran-apatite. — <i>Min. nouv.</i>	337
Roches vitreuses. — <i>Formation des cristallites</i> (BROUSSE, R.).....	XXXI	Uranium α. — <i>Dét. de l'orientation des crist. uniques</i> (MANDIN, N.).....	XXVII, 176
S		Uranium-chrome β (alliage). — <i>Dét. de l'orientation des crist. uniques</i> (MANDIN, N.).....	XXVII, 176
Sanbornite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i> ...	339	Uranosphaerite. — <i>Nouv. don.</i>	71
Sandbergerite. — <i>Min. nouv.</i>	69	Usihyte. — <i>Min. nouv. uranif.</i> U. R. S. S.....	160
Sborgite. — <i>Min. nouv.</i>	155	V-W-X-Y-Z	
Scheelite. — (<i>Montbelleux, Ille-et-Vilaine</i>). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	XXX		
— (<i>Égypte</i>). <i>Ét. minér.</i> (C. N.) (SALAMA TOSSON).....	243	Vanadinite. — <i>Ét. du gîte d'Hérival</i> (DURAND, G.).....	61
Schuingite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i> ...	339	Vases. — <i>Ét. minér.</i> (C. N.) (NESTEROFF, W. D., HINTERLECHNER, A. et SABATIER, G.).....	72
Sidérose. — (<i>Montbelleux, Ille-et-Vilaine</i>). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	XXX	Verres acides. — <i>Explication de la présence de cristallites basiques dans les verres acides</i> (BROUSSE, R.).....	112
Silicium et aluminium (ions). — <i>Mobilité dans les crist. de feldspath</i> (WYART, J. et SABATIER, G.).....	223	Virus. — <i>Ét. cristall.</i> (BARRAUD, J.).....	XLI
Simpsonite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i> ...	339	Vivianite. — (<i>Trepca, Serbie</i>). <i>Prés. éch.</i> (BARIAND, P.).....	XXXVIII, XLI
Skutterudite. — <i>An. therm. différ.</i>	12	Volcaniques (associations). — <i>Précisions nouv. sur leur constitution et leur origine</i> (JUNG, J. et BROUSSE, R.).....	133
Smirnovite. — <i>Min. nouv. uranif.</i> U. R. S. S.....	159	Wolfram. — (<i>Montbelleux, Ille-et-Vilaine</i>). <i>Prés. éch.</i> (JAEGER, J. L.).....	XXX
		Zéophyllite. — <i>Nouv. don., nouv. défin.</i> ...	161
		Zinnsite. — <i>Min. nouv.</i>	337

DATES DE PARUTION

du **Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie :**

Nos 1-3... avril 4-6... juillet 7-9... octobre 10-12... janvier

Le Secrétaire-gérant : A.-J. ROSE.